

TESIS DOCTORAL



**REFORMADO DE COMBUSTIBLES
LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂
MEDIANTE TRANSPORTADORES
SÓLIDOS DE OXÍGENO**

ENRIQUE GARCÍA DÍEZ

Junio 2017

Departamento de Energía y Medioambiente

Instituto de Carboquímica (I.C.B.)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.)

REFORMADO DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO

MEMORIA

presentada en el Departamento de Ingeniería Química
y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad
de Zaragoza para optar al grado de Doctor por:

Don Enrique García Díez

Zaragoza, Junio de 2017

Juan Adánez Elorza, Profesor de Investigación del CSIC, y

Francisco Javier García Labiano, Investigador Científico del CSIC

INFORMAN:

Que la presente memoria titulada: **“REFORMADO DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO”** ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB) por Don Enrique García Díez en el departamento de Energía y Medio Ambiente. Y autorizan su presentación para optar al grado de Doctor.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 12 de Junio de 2017.

Fdo: Dr. Juan Adánez Elorza

Fdo: Dr. Francisco Javier García Labiano

Agradecimientos

Esta tesis no habría sido posible sin la ayuda, de una forma directa o indirecta, de un amplio grupo de gente. A ellos les quiero agradecer su aportación y apoyo durante los casi cuatro años que han sido necesarios para realizar este trabajo, así como por todo lo que he vivido en estos casi siete años en el Instituto de Carboquímica.

En primer lugar agradezco enormemente a mis directores de tesis Juan Adánez Elorza y Francisco García Labiano por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis. Por compartir y aportar todo su conocimiento, el cual ha sido altamente valioso. Por su apoyo, consejo, motivación y confianza que han mostrado en mí.

En segundo lugar quiero agradecer a los directores del Instituto de Carboquímica, Dra. María Jesús Lázaro Elorri y Dr. Luis Francisco de Diego Poza, que han permitido que desarrollara mi labor investigadora en dicho centro. Asimismo, expreso mi agradecimiento a CTGAS-ER por el aporte financiero al proyecto que está enmarcado en este trabajo, y a Juan A. Chávez por su interés en continuar en el futuro.

No me quiero olvidar del resto de científicos que conforman el Grupo de Combustión y Gasificación: Alberto Abad, Luis de Diego, Pilar Gayán, M^a Teresa Izquierdo y Teresa Mendiara. A ellos les agradezco sus aportaciones y enseñanzas que me han dado. En especial a Mayte, la cual fue la primera que me dio la oportunidad de trabajar en el Instituto de Carboquímica, confiar en mí y enseñarme tanto. A ella le quiero dar las gracias por todo lo que ha hecho en estos casi siete años, desde que entré por la puerta para empezar mis prácticas universitarias. Junto a ella, también quiero agradecer a Roberto por haberme dirigido, ayudado, acogido y haber confiado en mí en mis comienzos.

Por supuesto, quiero agradecer al resto de personas que han conformado el grupo de Combustión y Gasificación en estos años: Alejandro, Anabel, Antón, Arturo, Cristina, Iñaki, José, Marga, Miguel Ángel y Raúl. Por el apoyo y por los grandes momentos que hemos tenido en el grupo y que hemos disfrutado en los diferentes congresos a los que hemos ido. De ellos quiero destacar a Alejandro por su ayuda en el montaje y limpieza de la unidad semipiloto. A Cristina por su excepcional trabajo con la termobalanza, y por estar dispuesta a realizar los análisis termogravimétricos, gracias a ello he podido adelantar otros estudios de esta tesis. Y a Anabel, a mi compañera de clase, de grupo y de unidad semipiloto. Gracias por

hacer las horas de control de la planta y delante del ordenador de control mucho más amenas.

A Isaías y a todo el equipo de análisis del Instituto por los análisis *XPS*, *XRD*, *EDX* y análisis elemental realizado a lo largo del trabajo.

También a todos los amigos y compañeros del Instituto, gracias a todos ellos me he sentido como como en casa. Entre todos ellos, especialmente a Alicia, Carmen, Diego y María por acogerme con los brazos abiertos cuando llegue al Instituto. Al grupo “*McLoving*” (Alberto, Dani, Juan Daniel, M.A., Saúl y todos los que en algún momento han estado con nosotros en el grupo) por pasar estupendos ratos, tanto jugando a las cartas como las copas y tapas que nos hemos tomado en todos estos años. Y a la gente del grupo de quedadas, juepinchos y almuerzos, si os pusiera a todos llenaría una página entera y seguro que me dejaría a alguien.

Además de toda la gente del Instituto de Carboquímica, quiero agradecer a todos aquellos de fuera del centro, que con su apoyo, ánimo y cariño han hecho esto posible. A los amigos de toda la vida: Héctor, Julián y Willy, por todo lo vivido desde que éramos unos enanos en el colegio. A Fausto por esas cervezas y juergas, tanto en Zaragoza como en Cádiz. A Jesús y Vir, por, ya no sólo por las cervezas y juergas varias, sino por la partidas de *civi* y *twilight* en casa. Al resto de amigos de la universidad: Aurora, Dani, Lis, Marta, Nagore, Pedro, Salva.

A Viktoriia por aparecer en mi vida y cambiarla completamente a mejor. Contigo me siento especial. Por todo el amor, cariño y apoyo que me das todos los días. Я люблю тебя, маленькая.

A mi familia por el apoyo e intereses constante, por su paciencia conmigo, por educarme y ayudarme a ser la persona que soy actualmente. Por ser como sois, no tengo palabras para expresar la suerte que tengo de teneros.

La verdad es que, en mayor o menor grado, sin ninguna de estas personas no estaría escribiendo estas líneas. A todos ellos muchas gracias.

Índice

AGRADECIMIENTOS	I
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. USOS DE HIDRÓGENO.....	6
1.2. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	7
1.2.1. Electrólisis de agua.....	8
1.2.2. Gasificación de carbón.....	8
1.2.3. Reformado húmedo de metano, SMR.....	11
1.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON CAPTURA DE CO ₂	13
1.3.1. Procesos convencionales	13
1.3.2. Tecnologías basadas en procesos de chemical looping	17
1.4. UTILIZACIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.....	30
1.4.1. a-CLR utilizando combustibles líquidos de origen fósil.....	30
1.4.2. a-CLR utilizando biocombustibles líquidos.....	33
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	41
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
3.1. COMBUSTIBLES LÍQUIDOS	49
3.2. TRANSPORTADORES DE OXÍGENO	50
3.2.1. Preparación.....	51
3.2.2. Caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno	52
3.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	56
3.3.1. Descripción del equipo	56
3.3.2. Procedimiento.....	58
3.3.3. Tratamiento de datos	59
3.4. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DISCONTINUO	60
3.4.1. Descripción del equipo	60
3.4.2. Procedimiento.....	63
3.4.3. Tratamiento de datos	64
3.5. OPERACIÓN DE PLANTA EN CONTINUO (1 kWt).....	65
3.5.1. Descripción de la planta piloto CLR	65
3.5.2. Metodologías de operación	68
3.5.3. Tratamiento de datos	72
3.5.3.1. Control de la circulación de sólidos entre reactores, F _s	72
3.5.3.2. Control de la cantidad de oxígeno alimentado al RO	73
4. COMBUSTIBLES RENOVABLES: ETANOL.....	77
4.1. REACTIVIDAD DE LOS TRANSPORTADORES DE OXÍGENO.....	77
4.2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DISCONTINUO	80
4.2.1. Experimentos realizados	80
4.2.2. Efecto de las variables de operación.....	80
4.3. OPERACIÓN EN CONTINUO	87
4.3.1. Reacciones en el proceso CLR.....	87
4.3.2. Operación mediante el control de la circulación de sólidos	89

4.3.3.	Operación controlando el flujo de O_2	94
4.3.3.1.	Efecto de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$	100
4.3.3.2.	Efecto de la temperatura de operación en el RR	102
4.3.3.3.	Efecto de la relación molar $H_2O/EtOH$	103
4.3.3.4.	Efecto del caudal de circulación de sólidos, F_S	107
5.	COMBUSTIBLES FÓSILES	113
5.1.	DIÉSEL COMERCIAL	113
5.1.1.	Reactor de lecho fluidizado discontinuo	115
5.1.1.1.	Experimentos realizados	116
5.1.1.2.	Efecto del transportador sólido de oxígeno	117
5.1.1.3.	Efecto de la temperatura	119
5.1.2.	Operación en continuo	121
5.1.2.1.	Reacciones en el proceso CLR	121
5.1.2.2.	Condiciones de operación	124
5.1.2.3.	Efecto de la relación $O_{NiO}/diésel$	125
5.1.2.4.	Efecto de la relación $H_2O/diésel$	127
5.1.2.5.	Efecto de la relación $CO_2/diésel$	128
5.1.2.6.	Efecto de la relación molar $(H_2O:CO_2)/diésel$	129
5.2.	ACEITE MINERAL	135
5.2.1.	Operación en continuo	137
5.2.1.1.	Reacciones en el proceso CLR	137
5.2.1.2.	Condiciones de operación	139
5.2.1.3.	Efecto de la relación $O_{NiO}/aceite$	140
5.2.1.4.	Efecto de la relación $H_2O/aceite$	142
5.2.1.5.	Efecto del azufre en la composición la relación $H_2O/aceite$	143
5.3.	COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE COMBUSTIBLES FÓSILES	146
6.	PROCESO CLR AUTOTÉRMICO A-CLR	151
6.1.	PROCEDIMIENTO	151
6.1.1.	Balances de materia y energía en un sistema a-CLR	155
6.1.2.	Balances de materia y energía en un sistema global de producción de H_2	156
6.2.	EVALUACIÓN DEL PROCESO A-CLR UTILIZANDO BIOETANOL CON DIFERENTES PUREZAS	157
6.2.1.	Balances de materia y energía en un sistema a-CLR con bioetanol puro	158
6.2.2.	Efecto de la velocidad de circulación de sólidos, F_S	160
6.2.3.	Efecto de la pureza del bioetanol	162
6.2.4.	Efecto de la temperatura en el RR, T_{RR}	163
6.2.5.	Optimización en la producción de H_2 en el proceso global	165
6.3.	EVALUACIÓN DEL PROCESO A-CLR UTILIZANDO DIFERENTES COMBUSTIBLES FÓSILES LÍQUIDOS	167
6.3.1.	Sistema a-CLR utilizando diésel: efecto de $O_{NiO}/diésel$ y T_{RR}	167
6.3.2.	Optimización en la producción de H_2 en el proceso global	169
6.3.3.	Comparación de H_2 producido en el sistema global utilizando diferentes combustibles	170
6.4.	PROCESO A-CLR A BAJA TEMPERATURA	172
6.5.	PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS EN UN SISTEMA A-CLR	178

7.	RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	185
8.	NOMENCLATURA.....	191
8.1.	ACRÓNIMOS.....	191
8.2.	NOMENCLATURA.....	192
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	199
10.	ANEXOS: PUBLICACIONES.....	213

Introducción

1. Introducción

Uno de los problemas medioambientales con más repercusión actualmente es el cambio climático como consecuencia del aumento de la temperatura media de la tierra. El cambio climático está causado por el incremento del efecto invernadero debido al aumento de concentración, principalmente, de CO_2 en la atmósfera. Concretamente se ha alcanzado una concentración de CO_2 igual a 409 ppm en Abril de este año 2017 en base a los datos recogidos por la *Global Monitoring Division (GMD)* situada en Hawái [1].

Esta tendencia se debe a la creciente demanda energética mundial. Dicho aumento tiene dos causas perfectamente diferenciables como son el aumento de la población mundial, la cual ha pasado de mil millones a principios del siglo XIX a más de 7 mil millones en la actualidad, [2] y la rapidez en el proceso de industrialización que están llevado a cabo en las últimas décadas países como China e India utilizando fuentes energéticas no renovables.

Actualmente, la materia prima más utilizada para producir energía es el petróleo que representa el 31 % del total de las fuentes primarias, seguido del carbón y del gas con un 29 % y un 21 %, respectivamente [3]. Además, en base a estimaciones realizadas por la *EIA (US Energy Information Administration)* hasta el año 2040, el petróleo seguirá siendo con toda seguridad el producto mayoritario, con un 36 % de la producción total de fuentes energéticas primarias, seguido por el gas natural con el 30 % [4]. Esto implica que casi dos tercios de las fuentes energéticas a nivel mundial son de origen fósil y son utilizadas en todos los ámbitos de nuestra sociedad: industria, transporte y generación de electricidad y calor, para su uso tanto a nivel industrial como residencial.

En la Figura 1.1 se muestra la distribución mundial de las emisiones de CO_2 a la atmósfera en base al sector económico que las genera.

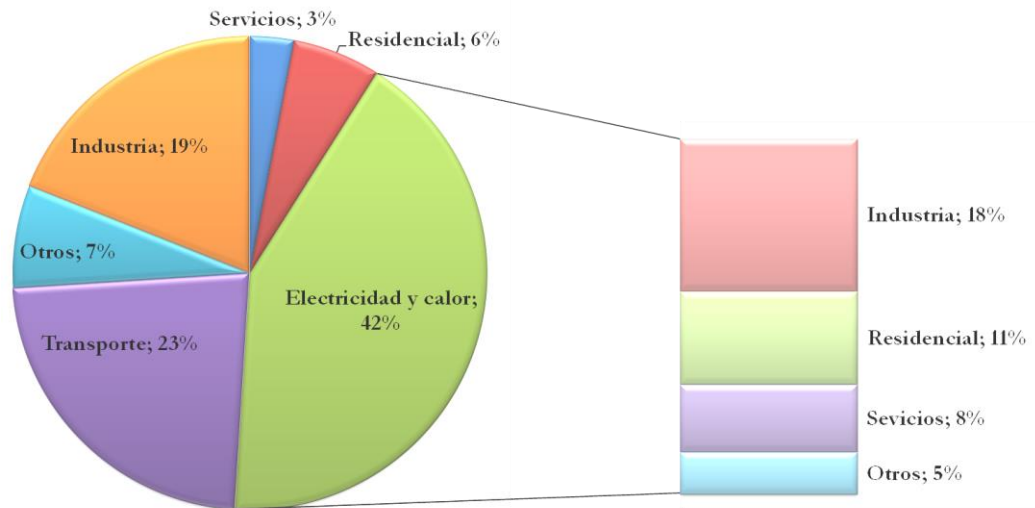


Figura 1.1.- Emisiones de CO₂ por sectores en el año 2014 [5].

En vista de la influencia que está teniendo el ser humano sobre el planeta, en la década de los 80 se comenzó a plantear la necesidad de regular las emisiones de lo que se denominó como “*Sustancias que afectan a la atmósfera y agotan al a capa de ozono*”, tal como se planteó en el protocolo de Montreal en 1987 [6]. Pero el primer paso importante por parte de toda la comunidad internacional en el control de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), fue en 1997 con la firma del protocolo de Kioto, aunque éste no entró en vigor hasta 2005 con la firma de Rusia en 2004 [7]. Por primera vez se consiguió un acuerdo internacional para alcanzar una reducción de emisiones de GEI del 5% en el periodo comprendido entre 2008 y 2012, así como la investigación, promoción, desarrollo y aumento del uso de formas nuevas y renovables de energía. En este acuerdo, se dio la capacidad a cada país de regular las medidas a tomar para reducir dichas emisiones. Sin embargo, el acuerdo no era del todo completo ya que no incluía a países desarrollados tan importantes como Estados Unidos y no imponía objetivos de reducción a países en desarrollo tan importantes como China, India, Brasil o México. Por el contrario, la Unión Europea estableció como objetivo una reducción del 8% para el total de las emisiones de sus países miembros. Según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, en sus siglas en inglés), Europa consiguió el objetivo marcado ya que redujo sus emisiones en un 13.7% con respecto a las emisiones de referencia en el año 1990. Sin embargo, 5 de los países incumplieron sus objetivos individuales, entre los que se incluye España, ver Tabla 1.1, donde las emisiones en 2012 sobrepasaron el 15% al que se habían comprometido, llegando incluso al 26.6%. Ello le supuso la necesidad de comprar créditos de reducción de emisiones a otros países mediante los mecanismos de flexibilidad que contemplaba el protocolo.

Tabla 1.1.- Emisiones reales de CO₂ y su reducción de cada país de la UE en el protocolo de Kioto [8].

	Protocolo Kioto 1990 (millones ton)	2012 (millones ton)	Variación (%)	EMISIONES (%)		
				Objetivo Kioto □	Emisiones reales Cumple ■ No cumple ■	
Alemania	1258.2	949.7	-24.5	-21.0		
Austria	79.7	82	2.9	-13.0		
Bélgica	149.1	122.9	-17.6	-7.5		
Dinamarca	72.4	56	-22.7	-21.0		
ESPAÑA	291.6	369.1	26.6	15.0		
Finlandia	72.4	64.3	-11.2	0.0		
Francia	556.8	504.8	-9.3	0.0		
Grecia	107.3	114.7	6.9	25.0		
Holanda	226.8	205.6	-9.3	-6.0		
Irlanda	57.2	60.4	5.6	13.0		
Italia	526.1	478.1	-9.1	-6.5		
Luxemburgo	13.3	12.9	-3.0	-28.0		
Portugal	62.1	69.7	12.2	27.0		
Reino Unido	812.2	611.6	-24.7	-12.5		
Suecia	73.3	59.8	-18.4	4.0		
UE 15	4358.5	3761.6	-13.7	-8.0		

Posteriormente, en la 18ª Cumbre de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (COP18) celebrado en Doha en 2012 se alcanzó un acuerdo de mínimos que prorrogaba hasta 2020 el periodo de compromiso de Kioto. Dicho acuerdo no fue respaldado por países tan importantes como Estados Unidos, Rusia y Canadá. A su vez, la Unión Europea se marcó como objetivo reducir sus emisiones hasta un 20% en 2020.

La siguiente actuación relevante en referencia al cambio climático se produjo en la COP 21 mediante la firma del Acuerdo de París en 2015 [9, 10, 11]. En dicha cumbre se acordó que a partir de 2020 se debía evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2 °C respecto a los niveles preindustriales, así como promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1.5 °C. En dicho acuerdo, cada país debe fijar sus Contribuciones Nacionales a la reducción de emisiones, las cuales serán revisadas cada 5 años. El Acuerdo fue firmado por 194 países y para su entrada en vigor debía de ser ratificado por al menos 55 países cuyas emisiones representaran al menos el 55% de las emisiones globales de GEI. Finalmente, el Acuerdo de París fue ratificado y entró en vigor el pasado 4 de Noviembre de 2016. A fecha de hoy (10 mayo de 2017) el Acuerdo ha sido ratificado por 143 países que representan el 82.91% de las emisiones globales de CO₂, aunque a comienzo de Junio de este año, Estados Unidos ha comunicado su intención de abandonarlo. En las referencias [12, 13] puede encontrarse una relación de los

países involucrados y su situación respecto al cumplimiento de dicho Acuerdo. España firmó y ha ratificado recientemente el Acuerdo de París.

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (en inglés, *Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*), creado por la Organización Meteorológica Mundial (*World Meteorological organization, WMO*) y el Programa de las Naciones Unidas (*UNEP*), presenta diferentes escenarios en función de las emisiones de GEI, la aplicación de diferentes fuentes energéticas y la variación de la temperatura media del planeta, ver Figura 1.2. En concreto, para que se puedan alcanzar los objetivos del acuerdo de París el único escenario factible es el conocido como RCP-2.6 o escenario 450 [14, 15], el cual plantea que la temperatura media del planeta no suba de 2.6 °C lo que se relaciona con una concentración de CO₂ en la atmósfera máxima de 450 ppm

Por tanto, si se desean alcanzar los objetivos propuestos en el Acuerdo de París es necesario empezar a reducir lo antes posible y de forma muy significativa las emisiones de GEI [14, 15], empezando a disminuir las emisiones de CO₂ en el 2020, mantener la tendencia descendente e incluso deberían ser negativas a final de siglo.

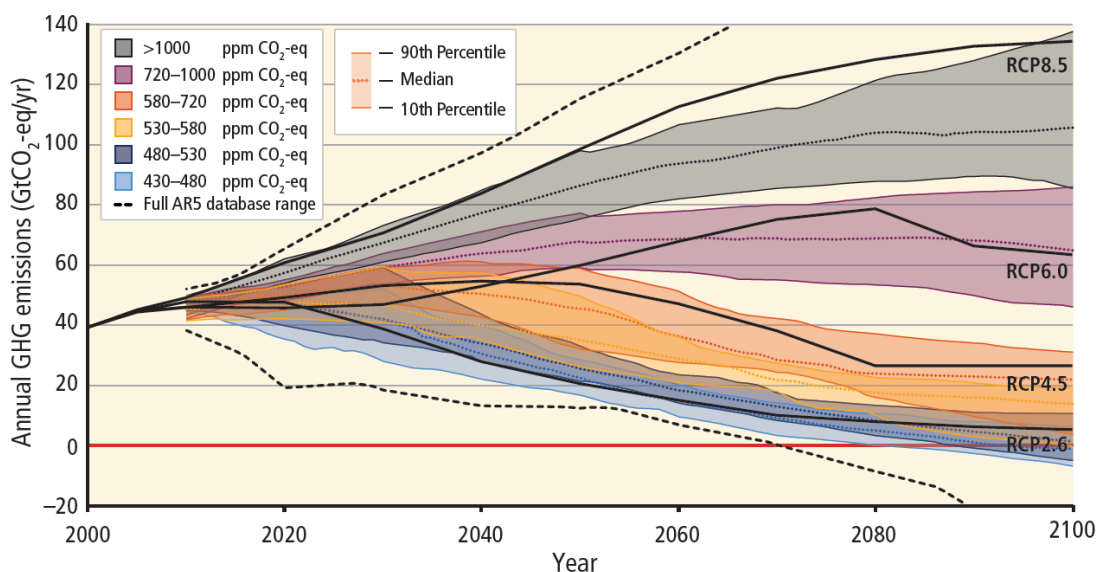


Figura 1.2.- Evolución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera hasta 2100 para diferentes escenarios planteados por el quinto informe del IPCC [15].

Para reducir las emisiones de CO₂ se plantean diferentes alternativas que se pueden agrupar de forma general en tres grupos [16]:

- **Mejorar la eficacia energética:** tanto en su generación como en su uso, lo cual produce menos emisiones de CO₂ por unidad de energía generada y consumida.
- **Reducir o eliminar el contenido de carbono en las fuentes de energía:** mediante el cambio de combustibles a otros con menor contenido en carbono (carbón a gas, gasolina o biocombustibles, etc.), empleando energías con menor o sin generación de CO₂ como las energías renovables (biomasa, solar, eólica, etc.)
- **Secuestrar el CO₂ generado:** mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, lo cual se conoce comúnmente por sus siglas en español como CAC (Captura y almacenamiento del CO₂).

Asimismo, la Figura 1.3 muestra la reducción que debería aplicarse en los diferentes sectores energéticos hasta 2050 según la Agencia Internacional de Energía (*International Energy Agency, IEA*) [16] para conseguir limitar el aumento de la temperatura media del planeta a 2 °C, escenario denominado por la *IEA* como 2DS.

Se observa, que se han de reducir las emisiones de CO₂ desde casi las 60 gigatoneladas que se producirían sin aplicar ninguna medida de reducción hasta las cerca de 15 gigatoneladas aplicando el escenario 2DS en 2050. Además, como se ha comentado anteriormente, las emisiones deberían ser negativas para final de siglo, lo que hace necesario introducir nuevos sistemas de generación de energía basados en combustibles de carácter renovable.

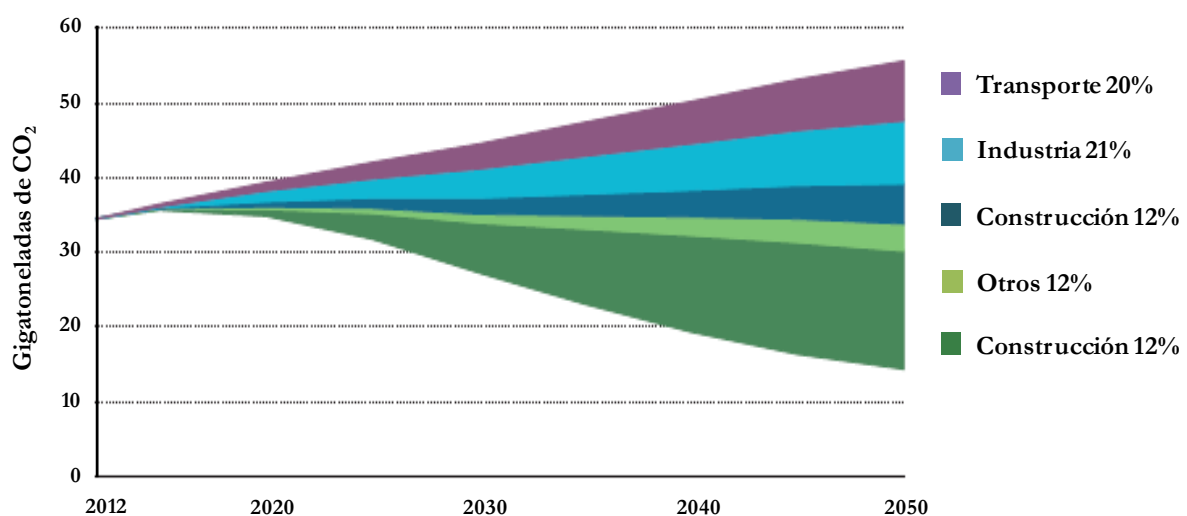


Figura 1.3.- Reducción de emisiones de CO₂ en el escenario 2DS [16].

1.1. USOS DE HIDRÓGENO

La mayoría de las alternativas existentes para reducir las emisiones de CO_2 están planteadas para su utilización en fuentes estacionarias de producción de energía. Sin embargo, su aplicación en fuentes difusas, más concretamente en el sector transporte, es mucho más compleja. Hay que tener en cuenta que éstas representan el 23 % de las emisiones totales de CO_2 a la atmósfera [5], tal como se ha mostrado en la Figura 1.1. Esto significa que es necesario adoptar nuevas alternativas a aplicar en el sector, como el uso de biocombustibles, mejorar la eficiencia del motor de combustión, el uso de motores eléctricos o utilizar un combustible sin presencia de carbono en su composición elemental.

En este aspecto el hidrógeno está teniendo cada vez más relevancia como combustible alternativo para su utilización en el sector transporte. Actualmente existen ~11000 vehículos funcionando con pilas de combustible e hidrógeno en todo el mundo, valor que, según las estimaciones de la *IEA* [16], puede llegar a ser de ~520000 en el año 2050.

En los últimos años se han superado los 50 millones de toneladas de hidrógeno producido al año [17], el cual se utiliza en su gran mayoría en procesos de síntesis química, siendo los más importantes la producción de amoníaco, el refinado de petróleo y la producción de metanol; ver Figura 1.4.

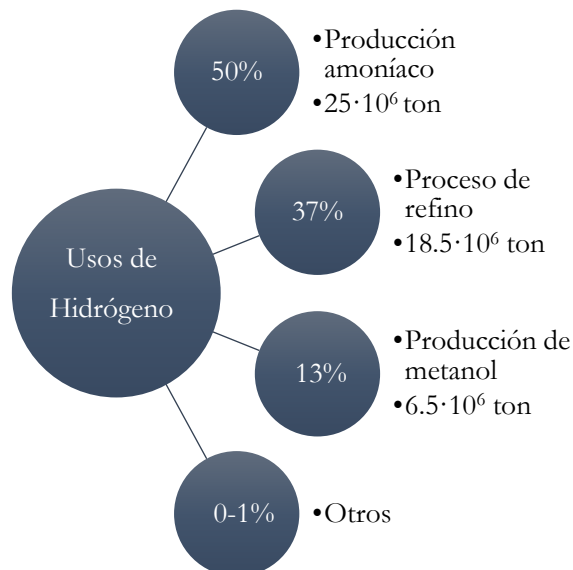


Figura 1.4.- Usos principales de hidrógeno [18].

El amoníaco se obtiene mediante el proceso Haber-Bosh, a través del cual se combina directamente nitrógeno e hidrógeno a alta temperatura y presión. Este proceso representa el 90% de la producción mundial de amoníaco. De esta producción, la mayor parte se destina a la síntesis de fertilizantes, tales como sulfato de amonio, nitrato de amonio, urea y productos de limpieza, entre otros. Asimismo, existen otros usos menos relevantes, tales como su aplicación como refrigerante en instalaciones de manipulación de alimentos, en la producción de hielo, como purificador de agua o inhibidor de corrosión, y en diferentes tipos de industria entre los que destacan la celulósica, la metalúrgica y la textil.

Por otro lado, el H_2 es uno de los componentes esenciales en la obtención de diferentes combustibles líquidos al requerirse una elevada cantidad de H_2 en el proceso de refinado del crudo [19]. El H_2 se utiliza principalmente en dos procesos: la hidrosulfuración, para la eliminación del azufre y el nitrógeno, y el hidrocrackeo, en el cual los enlaces de carbono se rompen formando hidrocarburos de cadena más pequeña, para producir gasolina, diésel o queroseno [19, 20]. Se estima que la producción de H_2 se duplique para el año 2030 con respecto al utilizado en 2005 debido al mantenimiento del petróleo como primera fuente energética primaria [16].

Por último, el H_2 se utiliza en la síntesis de metanol. Actualmente, todo el metanol producido a nivel mundial se sintetiza mediante un proceso catalítico a partir de CO e H_2 a temperaturas medias (300-400 °C) y altas presiones (200-300 atm) y empleando catalizadores basados en ZnO o Cr_2O_3 . El metanol es un producto químico líquido que se suele utilizar como materia prima en la fabricación de otros productos. Aproximadamente tres cuartas partes de todo el metanol se utiliza en la producción de formaldehído, metil ter-butil éter (*MTBE*), ácido acético 1,2-dimetoxietano (*DME*) y una variedad de otros productos químicos que constituyen la base de un gran número de derivados químicos. Para el caso concreto del *MTBE*, se mezcla con la gasolina como fuente de octanaje y como oxigenante para reducir la cantidad de emisiones de los vehículos de motor. Sin embargo, el metanol se puede utilizar también como combustible directo para vehículos de motor y está siendo activamente considerado como combustible preferido para las pilas de combustible [21].

1.2. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El hidrógeno es un vector energético, lo que significa que no se encuentra en su forma elemental (H_2) en la naturaleza y es necesario obtenerlo a partir de fuentes energéticas primarias. Los principales procesos de producción de H_2 son el reformado de metano, la

gasificación de carbón y la electrólisis de agua. En menor medida se obtiene a partir de la gasificación de residuos pesados de petróleo y el craqueo catalítico en procesos de refino.

Actualmente, el 96% del hidrógeno se obtiene a partir de un gas de síntesis procedente de combustibles fósiles como fuente primaria [22] lo que generará CO_2 como subproducto.

1.2.1. *Electrólisis de agua*

El proceso de electrólisis del agua se basa en utilizar electricidad para obtener H_2 y O_2 molecular. En este proceso se aplica una corriente eléctrica a dos electrodos colocados en una disolución agua-electrólito. El electrólito que generalmente se añade es hidróxido de potasio (KOH) con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica de la disolución y, por tanto, la eficacia del proceso. Una de las ventajas de este proceso es que los electrolizadores atmosféricos requieren un bajo consumo energético. En el caso de los electrolizadores a presión se consigue producir hidrógeno a 30 bar lo que reduce la energía necesaria para la compresión final del mismo y posterior almacenamiento.

Sin embargo, este proceso presenta varios inconvenientes. El primero es la baja eficacia de producción, siendo necesaria una potencia eléctrica de 100 W para obtener una cantidad de hidrógeno equivalente a 60 W de potencia. Dicha eficacia puede aumentar si se utiliza un óxido sólido como electrolizador a alta temperatura [23]. El segundo es su elevado coste, siendo este el más elevado de todas las tecnologías de producción de hidrógeno [24]. También existen penalizaciones medioambientales, ya que hay que considerar las emisiones de CO_2 que se producen en la generación de la electricidad utilizada en el proceso. Por tanto, el proceso de electrólisis sólo tiene sentido en el caso de utilizar fuentes renovables para la producción eléctrica, aunque ello encarece enormemente el proceso, llegando a ser el doble si se aplica energía solar en lugar de formas convencionales de generación eléctrica [24].

1.2.2. *Gasificación de carbón*

El proceso de gasificación de carbón es una combustión incompleta en el cual el objetivo es convertir toda la fracción sólida que no forma parte de cenizas en gas y calor. El gas obtenido debe preservar, lo máximo posible, el calor de combustión del sólido alimentado evitando que se produzca su combustión completa o parcial en el proceso.

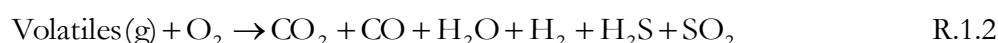
Dado que las reacciones de gasificación con H_2O y CO_2 son endotérmicas es necesario introducir O_2 /aire para generar la entalpía necesaria, la cual se produce por combustión parcial de carbón.

Debido a la alta complejidad del carbón se producen diferentes reacciones en serie y en paralelo, en un grado que variará en función de las condiciones de operación. En base a este tipo de reacciones el proceso se puede dividir en tres etapas principales: pirólisis, combustión y gasificación.

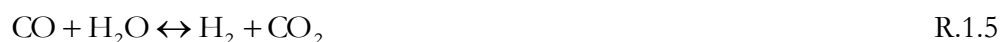
En primer lugar se da la pirolisis del carbón. En esta reacción se obtiene carbono y volátiles a una temperatura inferior a 600 °C.



Estos volátiles reaccionan con oxígeno de acuerdo con la reacción R.1.2 obteniéndose ciertos gases de gasificación junto con gases no deseados (H_2S , SO_2 , etc.)



Asimismo, el char formado en la pirolisis reacciona con diferentes reactivos, O_2 , CO_2 , H_2 y H_2O .



Aunque estas son las reacciones principales del proceso de gasificación, el tipo de gasificador usado va a influir en la distribución de productos obtenidos. Actualmente, el gasificador más utilizado en este proceso es el lecho arrastrado a presión, Figura 1.5 y 1.6. En este tipo de gasificadores, también conocidos como reactores en equicorriente, el carbón y el aire, u oxígeno, son alimentados por la parte superior de tal forma que la corriente de ambos tiene la misma dirección y sentido.

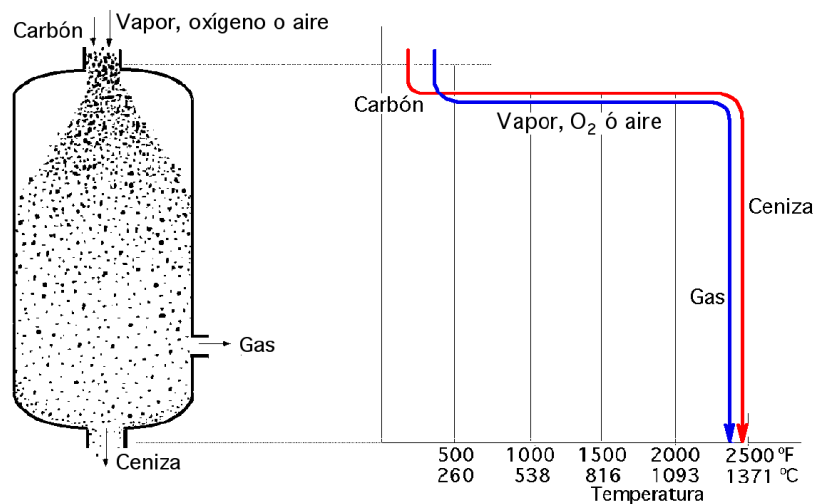


Figura 1.5.- Esquema del lecho arrastrado y el perfil de temperaturas en el lecho.

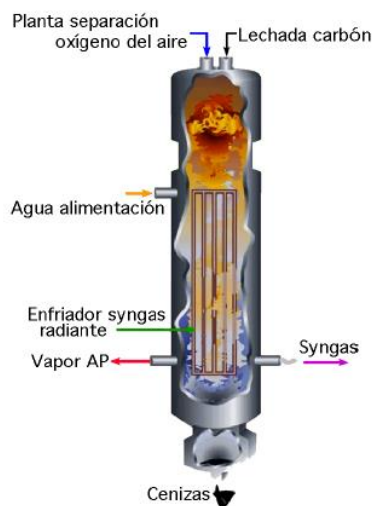


Figura 1.6.- Gasificador Texaco de carbón de lecho arrastrado a presión (62 atm).

En primer lugar las partículas de carbón pulverizado, con un tamaño ~ 50 micras, reaccionan con vapor y agente oxidante en un tiempo de residencia bajo. La temperatura que se alcanza a la salida de los gases es superior a los 1260 °C, y con conversión completa del carbón en cenizas/escorias y gas de síntesis.

Los rendimientos del proceso de gasificación en estos reactores son superiores al 73% en lo que se conoce como eficiencia de gas en frío (en inglés *cold gas efficiency*), los cuales alcanzan valores del 90% si se considera el aprovechamiento térmico del propio proceso (en inglés *thermal efficiency*). Sin embargo, este tipo de tecnología es costosa y requiere un consumo elevado de O_2 y de recuperación de calor del proceso debido a las altas temperaturas de operación. Además, se requiere una etapa de desulfuración y hay que aplicar una separación de la mezcla H_2/CO_2 que se obtiene tras los reactores de desulfuración y *water gas shift*.

Una alternativa es la aplicación de esta tecnología de gasificación en lechos arrastrados a presión utilizando biomasa o mezclas carbón/biomasa como combustible. Este proceso es similar al caso de gasificación de carbón con la ventaja de utilizar una fuente primaria renovable. La biomasa que se utiliza en este proceso puede ser muy variada. La gran diversidad de biomasa implica una amplia variedad de compuestos y elementos en su composición que se ha de considerar en el proceso. Ahora bien, los gasificadores de biomasa operan a temperaturas inferiores a 900 °C y también permiten obtener gas de síntesis, aunque impurificado con alquitranes [25].

La generación de alquitranes penaliza la eficacia del proceso ya que se requiere una etapa de purificación de los productos obtenidos. Asimismo, la biomasa puede tener una humedad elevada entre el 30-60 % si se utiliza materia lignocelulósica. Este valor se debe reducir hasta valores del 10-15 % para poder tener eficiencias significativas [26]. El problema es que se requieren 2260 kJ de energía para eliminar 1 kg de humedad de la biomasa, energía que se pierde sin poderse aprovechar en el proceso de gasificación [27, 28]. Todo ello implica que la preparación de la materia prima tiene un coste energético asociado elevado. Ahora bien, actualmente se utilizan a escala industrial gasificadores de lecho arrastrado a presión para producir gas de síntesis utilizando carbón o mezclas carbón-biomasa seca.

1.2.3. Reformado húmedo de metano, SMR

El reformado húmedo de metano o *Steam methane Reforming (SMR)* es el proceso más utilizado actualmente para producir hidrógeno y según todas las predicciones va a seguir siéndolo en un futuro cercano [29]. Este proceso está altamente desarrollado a nivel industrial, prueba de ello es que en la actualidad se diseñan y utilizan reformadores capaces de producir 300000 Nm³ H₂/h. En este proceso el metano reacciona con vapor de agua de acuerdo con la reacción endotérmica R.1.10 a elevadas presiones, entre 20-30 bares, y temperaturas, entre 800-880 °C, en reactores tubulares con catalizadores de Ni en su interior.



Generalmente se utilizan relaciones molares vapor-carbono de agua entre 2 y 4 con lo que se evita la formación y deposición de carbono en la superficie del catalizador por descomposición del metano a altas temperaturas [30]. La Figura 1.7 muestra el esquema del proceso SMR.

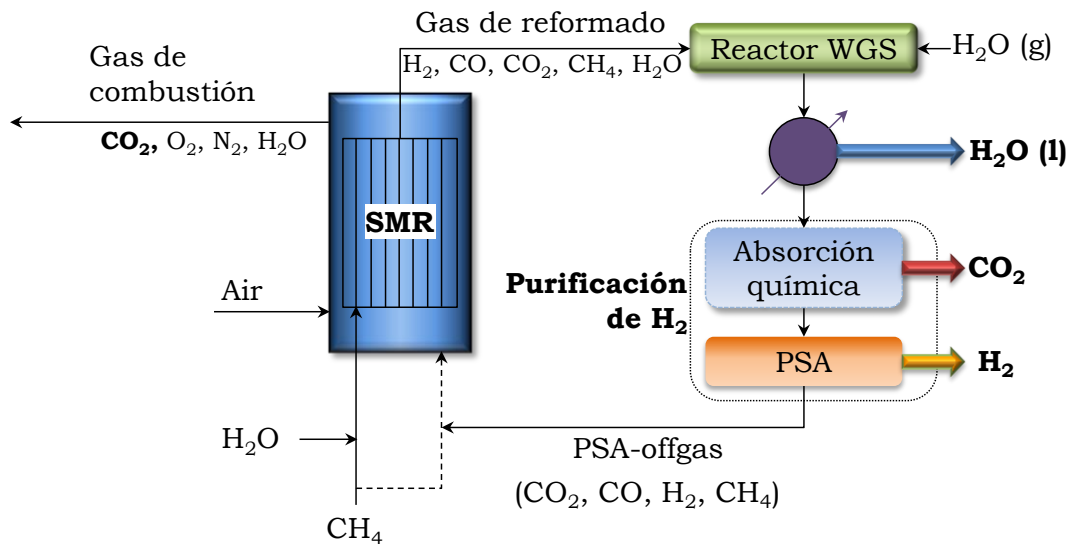


Figura 1.7.- Esquema del proceso de reformado húmedo de metano.

Debido a la necesidad de aportar energía al proceso endotérmico de reformado, los reactores tubulares se encuentran situados en el interior de un horno al que se alimenta como combustible metano junto con una corriente recirculada de gases residuales, donde se queman con aire.

Los gases de reformado, compuestos por H_2 , CO , CO_2 , H_2O y CH_4 no convertido, son enfriados para su posterior alimentación a un reactor de reformado *WGS* (*water gas shift*) en donde el CO reacciona con vapor de agua, produciéndose hidrógeno y CO_2 , de acuerdo con la reacción *WGS*. Este proceso se realiza en dos etapas. La primera, denominada *high temperature water gas shift* (*HT-WGS*), opera a temperaturas entre 400-550 °C donde la reacción *WGS*, catalizada por Fe , reduce la concentración de CO hasta un valor del 2%. En la segunda etapa, denominada *low temperature water gas shift* (*LT-WGS*), que opera a una temperatura de 200-350 °C, la concentración de CO disminuye hasta 0.2 % mediante la utilización de un catalizador basado en cobre [31]. De este modo se obtiene una corriente de salida de gases compuesta mayoritariamente por H_2O , CO_2 e H_2 .

Tras la condensación del agua sobrante, el gas pasa por un proceso de purificación en donde se realiza en primer lugar la absorción química de CO_2 , normalmente mediante aminas, obteniéndose una corriente de CO_2 de alta pureza y la separación de hidrógeno utilizando una unidad de adsorción a presión oscilante (*Pressure Swing Adsorption, PSA*). Mediante este proceso se consigue un hidrógeno de alta pureza, superior a 99.999 %. La corriente residual de la unidad *PSA* es recirculada al horno de combustión donde se quema, junto con CH_4

adicional, para generar el calor necesario para que se produzca el reformado de metano en el interior de los tubos.

Existe una alternativa al reformado húmedo de metano convencional que está en fase de desarrollo y que permite prescindir del reactor *WGS* y de la etapa de purificación del gas de reformado. Esta tecnología se basa en realizar el reformado mediante reactores de membrana situadas en el interior de los tubos de reformado, produciéndose de forma simultánea las reacciones de reformado y *WGS* [30]. En este proceso, el hidrógeno que se produce se retira de forma continua a través de la membrana de tal forma que, gracias al principio de Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de más hidrógeno, aumentando la conversión de metano. Todo ello permite reducir la temperatura de operación hasta valores de 500-600 °C.

Por otra parte, si se quiere aumentar la eficacia del proceso y optimizarlo se requiere aumentar el gradiente de presiones parciales entre ambos lados de la membrana para lo cual se utiliza vapor de agua como gas de barrido en el lado del permeado, en donde se obtiene la línea hidrógeno puro, para bajar su presión parcial. Sin embargo, la generación de vapor de agua requiere energía externa, lo que encarece el proceso.

1.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON CAPTURA DE CO₂

En todas las tecnologías de producción de hidrógeno comentadas anteriormente se producen emisiones de CO₂ a la atmósfera. Sin embargo, si queremos obtener hidrógeno como vector energético limpio de emisiones es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías de producción que incorporen sistemas de captura de CO₂.

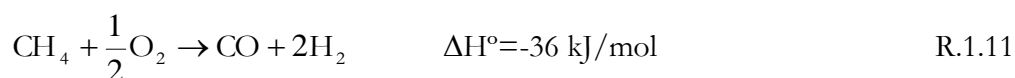
1.3.1. Procesos convencionales

Actualmente los principales procesos de producción de H₂ con captura de CO₂ son la absorción con aminas acopladas al *SMR*, la oxidación parcial (*POX*) y el reformado autotérmico de CH₄ (*ATR*).

- La opción más sencilla de implementar es la incorporación de una planta de absorción de CO₂ en la corriente de salida del combustor que aporta calor a los tubos de reformado en el proceso *SMR* (ver Figura 1.8.a). La absorción química es un proceso en el cual se elimina el CO₂ de la corriente de salida del reactor a presiones parciales menores que 1.5 MPa utilizando una amina como absorbente selectivo al CO₂ [32, 33, 34]. Para ello se utiliza una unidad compuesta por dos columnas de absorción-regeneración

interconectadas. Los gases de combustión entran a la primera columna en donde el CO_2 es absorbido por la amina. Ésta pasa a la columna de regeneración en donde se produce la desorción del CO_2 , obteniéndose una línea altamente concentrada en CO_2 , y la regeneración de la amina, que se vuelve a enviar a la columna de absorción. Como absorbente selectivo, las aminas son derivados del amoníaco en donde se ha sustituido uno o más hidrógenos por grupos alquilo o arilo. En base a la cantidad de hidrógenos remplazados se pueden clasificar en aminas primarias, secundarias o terciarias. De las aminas más utilizadas destacan la etanolamina o monoetanolamina (*MEA*), la dietanolamina (*DEA*) y la Metildietanolamina (*MDEA*). Si bien la primera de ellas es la más usada de forma generalizada y la que posee la mayor capacidad relativa para retener tanto el CO_2 como el H_2S , posee una elevada presión de vapor lo que provoca una elevada pérdida de solución por vaporización en el proceso. Algunas refinerías apuestan por el uso de la *DEA* y *MDEA* por ser resistentes a la degradación producida por parte de sulfuro de carbonilo (*COS*) en el gas de entrada a la unidad. En cualquier caso el principal inconveniente de este proceso es el elevado coste energético y económico asociado principalmente a la etapa de regeneración de la amina.

- Una alternativa al reformado convencional consiste en la oxidación parcial del metano con oxígeno puro (*POX*, *partial oxidation*), véase Figura 1.8.b. Este proceso tiene la ventaja de que la reacción que lo rige (R.1.11) es exotérmica y por lo tanto no necesita aporte externo de energía.



Este proceso opera a temperaturas más altas que en el caso de *SMR*, tomando valores entre 1250-1400 °C y altas presiones, entre 20-40 bares. Las operaciones realizadas tras la obtención del gas de síntesis son similares a las existentes tras el reformado convencional, incluyendo el reactor *WGS*, la planta de absorción de CO_2 y la de purificación de hidrógeno (*PSA*). Este proceso se encuentra actualmente desarrollado a nivel industrial, llegando a existir plantas con una producción de 200000 $\text{Nm}^3 \text{H}_2/\text{h}$. El principal inconveniente radica en la menor eficiencia del proceso con respecto al reformado convencional y la necesidad de utilizar oxígeno puro. Hay que tener en cuenta que la implantación de una unidad de separación criogénica de aire (*Air Separation Unit*, *ASU*) requiere un elevado coste de inversión, así como un elevado consumo de energía durante la operación [35].

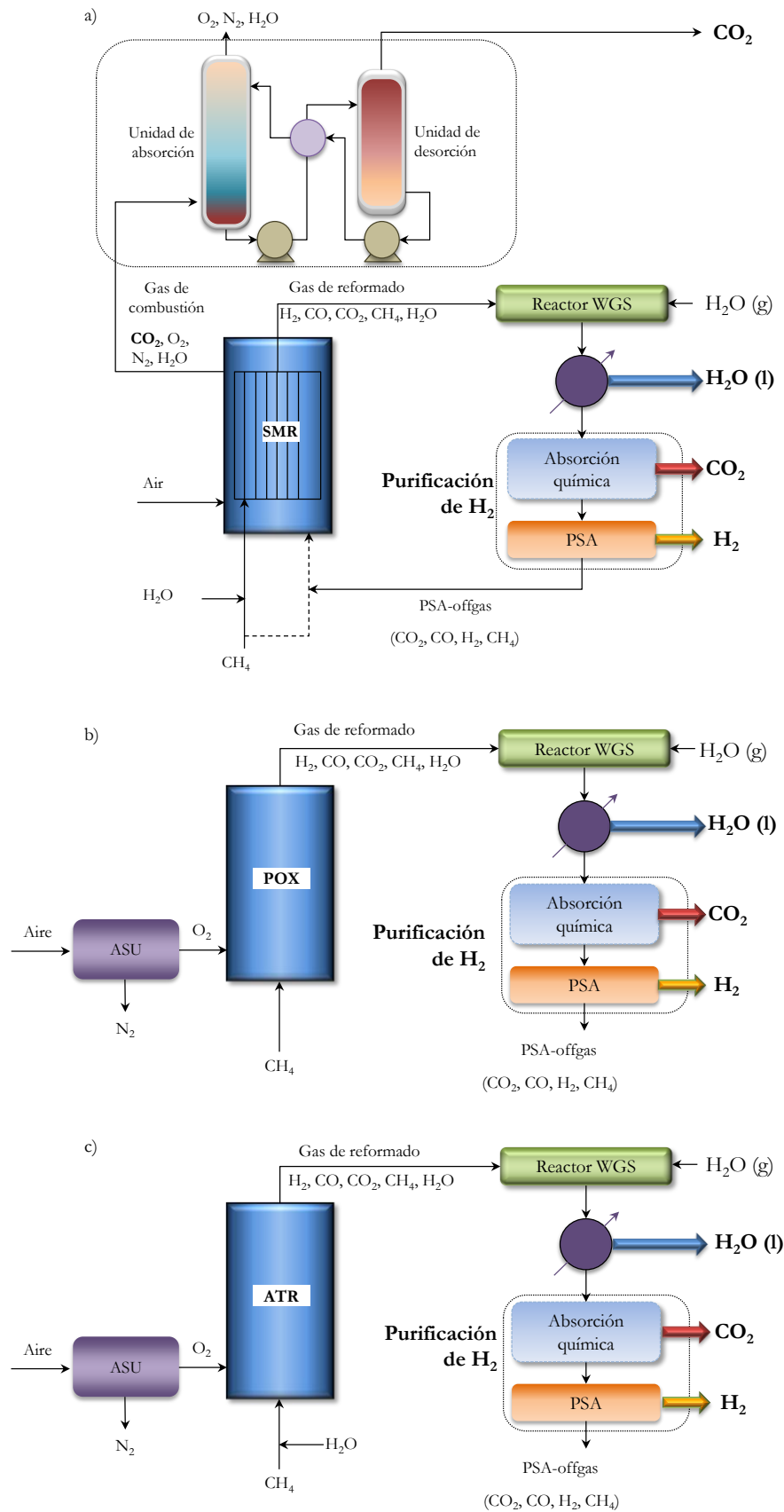


Figura 1.8.- Procesos convencionales de producción de H_2 con captura de CO_2 . a) Unidad de absorción acoplada al gas de combustión del horno en el proceso SMR. b) Proceso de oxidación parcial de metano (POX). c) Proceso de reformado autotérmico de metano (ATR).

- El reformado autotérmico de metano (*ATR, autothermal reforming*) se considera como una combinación de los procesos anteriores, *SMR* y *POX*, véase Figura 1.8.c. En este proceso se hace reaccionar el metano junto con vapor de agua y oxígeno para que se produzcan reacciones de reformado del combustible (R.1.10) y oxidación parcial (R.1.11) de manera conjunta. El calor necesario para el reformado es aportado por la oxidación parcial, de manera que se alcanzan condiciones adiabáticas en el reactor sin necesidad de aporte externo de energía. Este proceso permite obtener grandes volúmenes de gas de síntesis con un amplio intervalo de relaciones molares H_2/CO , aunque los más utilizados varían entre 1.5-3. La utilización de vapor de agua permite además obtener una elevada conversión del combustible a hidrógeno a temperaturas inferiores al *POX*, 950-1050 °C. Sin embargo, sigue siendo necesaria la utilización de la unidad *ASU* de producción de oxígeno y las etapas posteriores de purificación del hidrógeno.

Finalmente hay que considerar el coste de producir hidrógeno en los diferentes procesos. De acuerdo al informe del *IEA* de 2012 [24], el coste y distribución de hidrógeno ha de ser menor de USD 4/kg H_2 , lo que sería igual a USD 1 por litro de gasolina equivalente, para ser competitivo frente a otras fuentes de energía en el sector transporte. En la Tabla 1.2 se muestran los costes de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno que están desarrolladas y que se considera que son y que pueden llegar a ser competitivas económicamente en un futuro. Asimismo, se muestra el coste asociado a su despliegue e instalación sin y con la implantación de tecnologías CAC (Captura y almacenamiento de CO_2). De todas ellas, las dos tecnologías mejor posicionadas a nivel de desarrollo y nivel económico son el *SMR* y la gasificación de carbón, si bien estos valores se pueden ver modificados en base a la escala de producción.

Tabla 1.2.- Costes de producción de hidrógeno para diferentes tecnologías ya desarrolladas a escala industrial [24].

Tecnología de generación	CAC	(USD/kg)
SMR a escala industrial	No	1.7
SMR a escala industrial	Sí	~1.8
Gasificación de carbón	No	~0.7
Gasificación de carbón	Sí	~1.4
Electrolisis	-	4.9-5.5
Electrolisis (energía eólica)	-	~7
Electrolisis (energía solar)	-	~10
Gasificación de biomasa	No	1.9-3.5
Gasificación de biomasa	Sí	~2.1

1.3.2. Tecnologías basadas en procesos de chemical looping

Todos los procesos mostrados anteriormente llevan asociado un elevado coste energético a la captura de CO₂, ya sea debido al uso de una unidad de absorción química a la salida del horno en el proceso *SMR* o a la utilización de la unidad de separación de aire, *ASU*, en los procesos *POX* y *ATR*. Por ello se están desarrollando nuevas tecnologías de producción de hidrógeno que llevan asociada de forma inherente la captura de CO₂, reduciendo de esta manera el coste global del proceso.

Los procesos *Chemical Looping* (*CL*) se basan en la utilización de un sólido denominado transportador de oxígeno para transferir el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto entre ambos.

1.3.2.1. Descarbonización en una etapa

El proceso de descarbonización en una etapa es una tecnología que se está desarrollando en los últimos años y que permite la producción de hidrógeno con captura inherente de CO₂ [36, 37, 38]. En este proceso se utiliza un sólido que circula a través de tres reactores de lecho fluidizado interconectados: reactor de reducción (RR), reactor de vaporización (RV) y reactor de oxidación (RO), ver Figura 1.9. Generalmente se utiliza óxido de hierro como transportador de oxígeno soportado sobre Al₂O₃, debido a que posee varias fases de reducción [37, 39], siendo el sistema redox requerido en este proceso: Fe₂O₃/FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃.



El metano se alimenta al reactor de reducción en donde reacciona con hematita (Fe₂O₃) (R.1.12) obteniéndose idealmente una corriente de CO₂ puro tras la condensación del agua. El sólido reducido en la forma wustita (FeO) es transferido al reactor al reactor de vaporización donde reacciona con vapor de agua produciéndose hidrógeno, y el sólido parcialmente oxidado en forma de magnetita (Fe₃O₄) (R.1.13). De esta forma se obtiene hidrógeno puro tras condensar el agua sobrante. El sólido reducido en forma de magnetita se envía al reactor de oxidación donde se oxida completamente con aire (R.1.14), enviándose posteriormente al reactor de reducción para iniciar un nuevo ciclo.

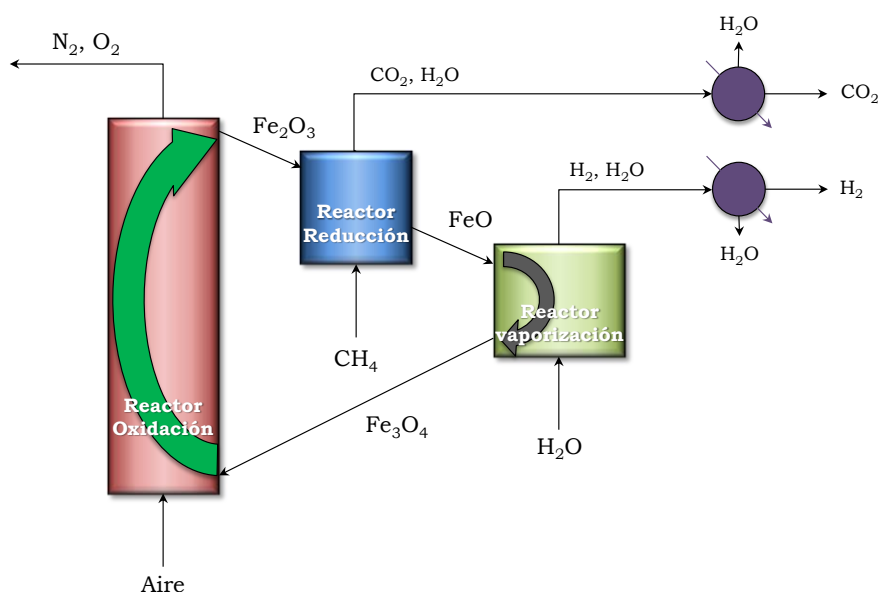


Figura 1.9.- Esquema del proceso de descarbonización en una etapa

Desde el punto de vista energético, la primera reacción (R.1.12) es altamente endotérmica, requiriendo aporte externo de energía. Sin embargo, las reacciones que se producen en los reactores de vaporización y oxidación son exotérmicas. Esto implica que el calor necesario en el interior del reactor de reducción puede ser aportado por el propio proceso a través del sólido caliente procedente de los reactores de vaporización y especialmente del reactor de oxidación. Además, se obtiene hidrógeno puro sin necesidad de ninguna etapa de purificación e idealmente una corriente de CO_2 pura sin necesidad de la instalación de una unidad de absorción [40].

Sin embargo, este proceso presenta varios problemas de operación. La eficacia del proceso se ve disminuida debido a que parte del metano utilizado no se convierte totalmente o se transforma en CO_2 e H_2O , al no estar termodinámicamente favorecida la producción de estos compuestos cuando la hematita se reduce a magnetita [41]. Una posible solución consiste en modificar el reactor de reducción para que tenga varias etapas, para asemejarse a un proceso en flujo pistón, lo cual complica su operación.

Además, la reacción R.1.13 en la que la wustita se oxida con el agua para producir hidrógeno está termodinámicamente favorecida a baja temperatura, lo que implica bajas velocidades de reacción [41]. Por tanto, la temperatura óptima de operación se alcanza mediante un compromiso entre la cinética y la termodinámica. Esto implica la utilización de una mayor cantidad de vapor de agua alimentada al reactor de vaporización, lo que requiere un consumo extra en el proceso.

1.3.2.2. Steam Reforming-Chemical Looping Combustion, SR-CLC

El proceso conocido como *Steam reforming-Chemical Looping Combustion (SR-CLC)*, se propuso por primera vez por Rydén y Lyngfelt [42] en 2006. Este proceso se basa en combinar el proceso *SMR* con el proceso *Chemical Looping Combustion (CLC)* [42], de tal forma que los reactores tubulares de reformado se integren en el interior de uno de los reactores de lecho fluidizado del proceso *CLC*. Existen dos disposiciones disponibles, tal como se pueden ver en la Figura 1.10, pudiéndose integrarse en el interior del reactor de reducción (Figura 1.10.a) o de oxidación (Figura 1.10.b).

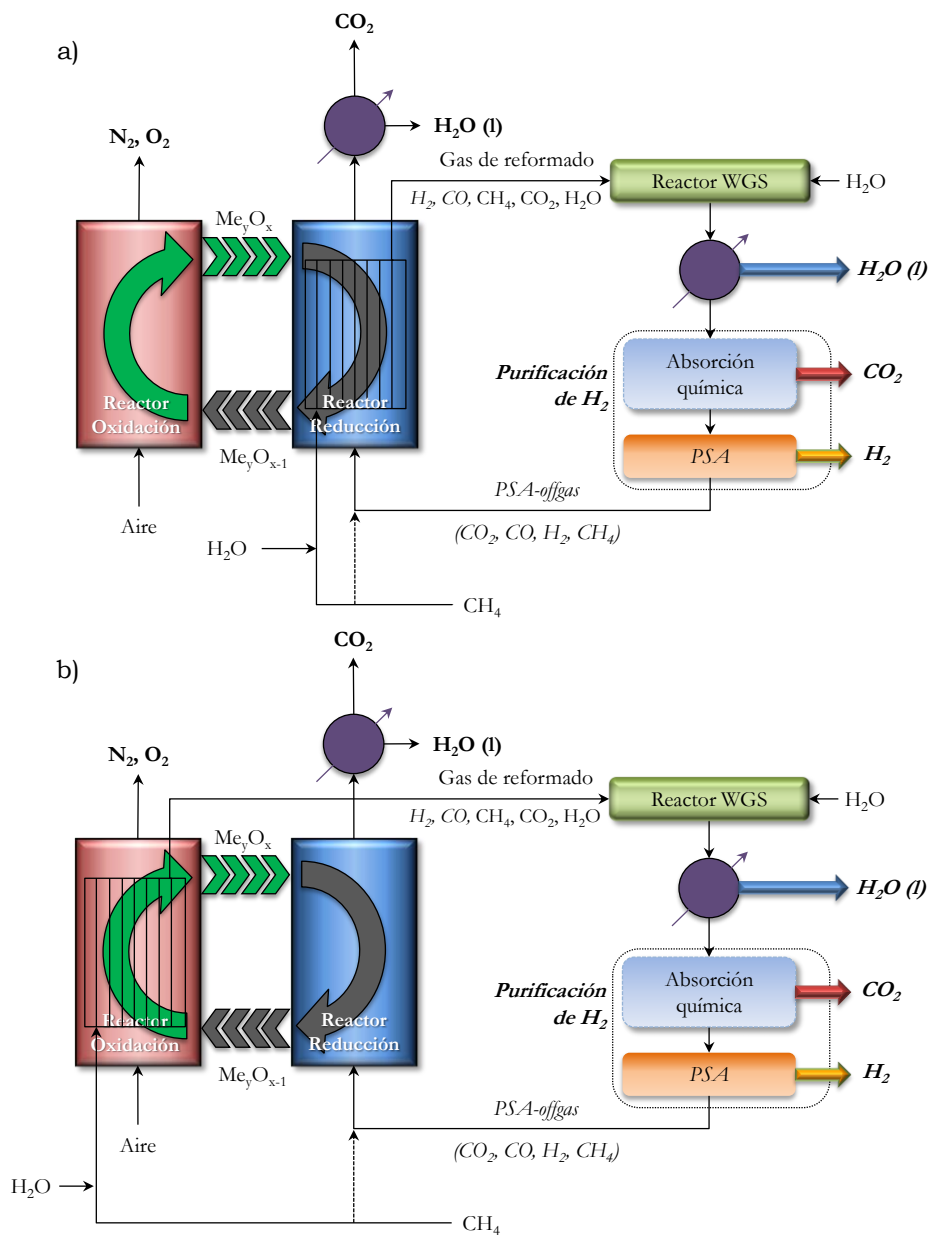


Figura 1.10.- Esquema del proceso *SR-CLC*. a) Integrado en el reactor de reducción.
b) Integrado en el reactor de oxidación.

En un proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (en inglés, *Chemical Looping Combustion, CLC*) el combustible se alimenta al reactor de reducción (RR) en donde reacciona con el transportador de oxígeno produciéndose su combustión completa a CO₂ y agua (R.1.15).



El transportador de oxígeno, una vez reducido, se transfiere al reactor de oxidación en donde se regenera al reaccionar con el oxígeno del aire mediante la reacción de oxidación R.1.16.



La energía implicada en el proceso *CLC* es la misma que la obtenida para una combustión convencional con la ventaja de obtener una corriente rica en CO₂, lo que reduce el gasto en el proceso de obtención de hidrógeno en comparación con el proceso *SMR*, donde se necesita acoplar una etapa adicional de captura de CO₂ a la salida del horno de combustión (ver Figura 1.8.a). Otra ventaja que presenta este proceso es que la temperatura de trabajo es inferior a la requerida en el horno usado en el *SMR* lo que evita la formación de NO_x térmico [43].

Un factor clave en el proceso *CLC* es la elección del transportador de oxígeno, el cual debe poseer una serie de características:

- ***Elevada capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC}***, definida como la masa de oxígeno que se transfiere respecto a la masa total del transportador y se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$R_{OC} = x_{OC} \cdot R_O \quad (\text{e.1.1})$$

siendo x_{OC} la fracción másica de la fase activa en el transportador y R_O la capacidad de transporte del sistema redox considerado, definido como:

$$R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (\text{e.1.2})$$

donde m_{ox} y m_{red} son las masas del material activo en su forma oxidada y reducida, respectivamente.

- ***Ser capaz de convertir el combustible a los productos deseados***, lo que depende del sistema reducción/oxidación considerado y de las condiciones de operación.

- **Elevada reactividad.** El sólido debe poseer una alta reactividad, y mantener dicha reactividad con los ciclos. A mayor reactividad se requiere un menor inventario de sólidos en el sistema para conseguir la combustión completa.
- **Alta resistencia a la atrición** para minimizar las pérdidas por elutriación del sólido. La velocidad de atrición del sólido está directamente relacionada con su vida media. Una mayor velocidad de atrición implica una menor vida media y por tanto mayores costes de operación.
- **No produzca deposición de carbono.** El sólido no debe favorecer la deposición de carbono, ya que dicha deposición acarrearía la formación de CO_2 en el reactor de oxidación, lo que disminuiría la eficacia de captura de CO_2 en el proceso.
- **Bajo coste.** El coste unitario total del transportador es la suma de varios factores, incluyendo el coste del óxido metálico, el soporte y el proceso de producción. Según datos facilitados por la London Metal Exchange a 18/05/2017 el precio del níquel es de 9.01 \$/Kg, el precio del cobre 5.49 \$/Kg y el precio del hierro 0.25 \$/Kg. Como puede verse el níquel es el material más caro, siendo su precio mucho mayor que el de los otros metales, mientras que el hierro tiene un coste menor. De acuerdo con Lyngfelt y Thunman el coste de preparación a escala industrial de los transportadores de oxígeno deberían ser de aproximadamente 1 \$/Kg. A pesar de que estas cifras son bajas, hay que tener en cuenta que su coste en el proceso será función de la vida media de las partículas.
- **Baja toxicidad e impacto ambiental,** lo que facilitaría la gestión de los residuos generados y disminuiría la contaminación ambiental. Esto reduciría también el riesgo de posibles problemas de salud que puedan derivarse de su manipulación.

De los materiales nombrados, los materiales basados en cobre muestran altas velocidades de reacción y capacidad de transferencia de oxígeno, y no tienen restricciones termodinámicas para convertir completamente el combustible a CO_2 y H_2O . Además el uso de transportadores de cobre reduce el impacto ambiental derivado de los residuos generados durante el proceso *CLC*, y es más barato que el níquel. Sin embargo, el bajo punto de fusión del Cu impide trabajar a temperaturas superiores a 900 °C [44].

Por otra parte, los transportadores de níquel han sido los materiales más extensamente tratados en la literatura [45]. Han mostrado reactividades muy altas y un buen comportamiento trabajando a altas temperaturas (900-1100 °C) en un proceso *CLC*, obteniéndose una conversión casi completa de metano. Sin embargo, este material presenta restricciones termodinámicas que impiden conversión completa de CH_4 a CO_2 y H_2O ,

presentándose pequeñas cantidades de CO e H_2 a la salida del reactor de reducción. Además el níquel es el más caro de los óxidos metálicos normalmente utilizados en procesos *CLC* en continuo. Los compuestos de níquel requieren además medidas especiales de seguridad para su manejo, debido a su toxicidad. Asimismo, los residuos derivados de su uso pueden causar problemas medioambientales y requieren tratamientos especiales antes de ser depositados en escombreras.

Por su bajo coste y buena compatibilidad medioambiental, los transportadores de oxígeno de hierro son considerados como una opción atractiva para el proceso *CLC*. Estos transportadores han mostrado una alta reactividad con CO e H_2 (gases contenidos en la corriente residual de la *PSA*) y no poseen limitaciones termodinámicas [45]. Pueden convertir completamente el CH_4 , CO e H_2 en CO_2 y H_2O , si la reducción se para en la forma de magnetita. Además poseen una baja tendencia a la deposición de carbono.

Para un resumen más exhaustivo, Adánez y col. [45] realizaron una recopilación de todos los transportadores de oxígeno utilizados en procesos de combustión con gases y evaluados en planta piloto *CLC* operando de forma continua.

Además, los tubos de reformado se pueden instalar tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación, tal como se puede observar en la Figura 1.10. Si se instalan en el reactor de oxidación, el calor necesario para la reacción reformado es aportado por el proceso de oxidación del transportador. Por el contrario, si se instalan en el reactor de reducción, el calor necesario para la reacción de reformado es aportado por los sólidos calientes transferidos desde el reactor de oxidación.

La instalación de los tubos de reformado en el interior de alguno de los lechos fluidizados hace necesario rediseñar los reactores, siendo necesario aumentar su volumen para una correcta colocación de los mismos. Una opción consiste en disminuir la altura del lecho fluidizado aumentando su sección, de tal manera que los tubos de reformado se colocan en forma horizontal. Sin embargo, al aumentar la sección se disminuye la velocidad del gas lo que puede conllevar problemas de fluidización del sólido. Para evitarlo, se ha disminuido la distancia entre los tubos de reformado. En base a los cálculos realizados por Rydén y Lyngfelt [42], una reducción en dicha distancia de 24 a 20 cm permite utilizar una cantidad de transportador de oxígeno un 35 % inferior.

Por otra parte, Pans y col. [46, 47] evaluaron en primer lugar la utilización de transportadores de oxígeno basados en Fe y bimetálicos basados en Fe y Ni para este tipo de proceso. Los transportadores de oxígeno basados únicamente en Fe presentaban un buen comportamiento para este tipo de procesos. Asimismo, llegaron a la conclusión de que, la adición de Ni, aunque pueda mejorar la reactividad del sólido con los gases de salida de la *PSA*, no se produce una mejora en el comportamiento. Además, evaluaron la optimización del proceso determinando la cantidad de hidrógeno teórica que se obtendría ($2.4 \text{ mol H}_2/\text{mol CH}_4$) y en qué reactor se han de colocar los tubos de reformado, concluyendo que la mejor disposición es en el interior del reactor de oxidación [48].

1.3.2.3. Autothermal Chemical Looping Reforming, a-CLR

El proceso *Chemical Looping Reforming* (CLR) es un proceso en el cual el objetivo principal es la producción de gas de síntesis mediante la oxidación parcial y la reacción de reformado del combustible en condiciones autotérmicas. En la Figura 1.11 se muestra el esquema básico del proceso CLR.

Este proceso autotérmico es similar al proceso *ATR* (Figura 1.8) sin la necesidad de utilizar una unidad *ASU*, lo cual abarata enormemente el coste de producción de hidrógeno.

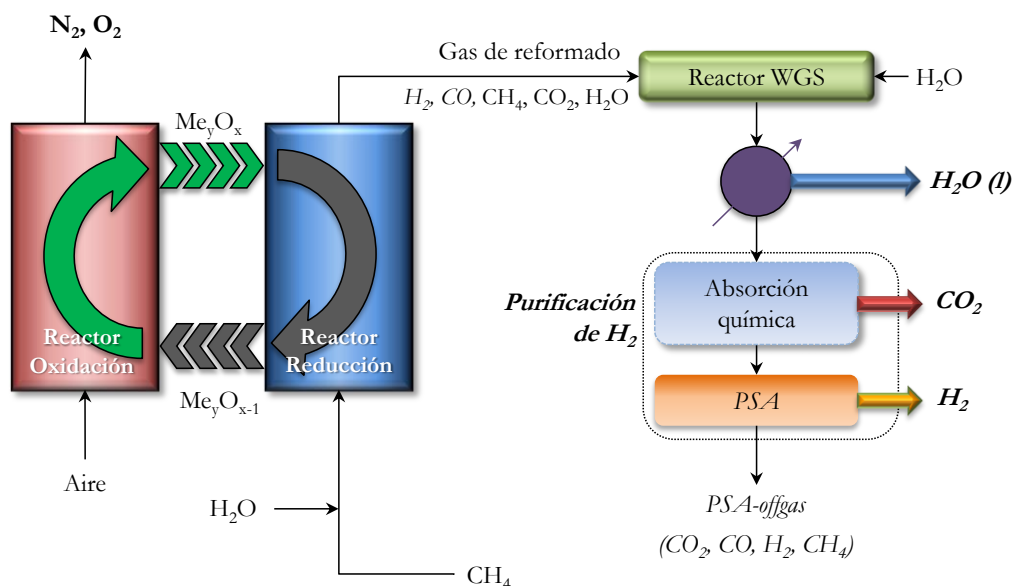
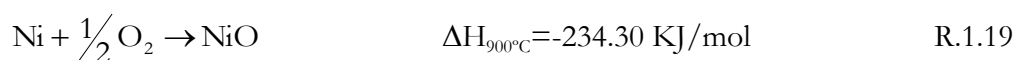


Figura 1.11.- Esquema del proceso CLR para la obtención de H_2 a partir de CH_4 .

De manera similar al proceso *CLC*, se utiliza un transportador de oxígeno que circula entre dos reactores de lecho fluidizado interconectados. En el reactor de reducción el óxido metálico reacciona con el combustible produciéndose la oxidación parcial, y la reacción de reformado catalizada por el Ni metálico (R.1.17 y R.1.18) y obteniendo H_2 y CO en lugar de los productos de combustión completa como en el caso *CLC*. Para ello se trabaja con bajas relaciones oxígeno combustible. Los transportadores de oxígeno más utilizados en procesos *a-CLR* son los basados en NiO, ya que presentan una elevada capacidad de transporte de oxígeno, y el Ni metálico obtenido tras la reducción posee propiedades catalíticas en la reacción de reformado de metano.



El níquel metálico es transferido al reactor de oxidación en donde reacciona con aire regenerándose a óxido de níquel (R.1.19) el cual se transfiere al reactor de reducción iniciando un nuevo ciclo. Al reaccionar con el oxígeno del aire, a la salida del reactor de oxidación se obtiene una corriente de aire concentrado en N_2 o incluso de N_2 puro.



La reacción de oxidación del níquel metálico (R.1.19) es altamente exotérmica, mientras que las reacciones principales que tienen lugar en el reactor de reducción son endotérmicas. La energía necesaria para que se produzcan estas reacciones es aportada por el sólido caliente transferido desde el reactor de oxidación al reactor de reducción, permitiendo trabajar en condiciones autotérmicas.

El gas de síntesis obtenido en el sistema *a-CLR* necesita las mismas etapas de purificación que en el sistema *ATR* convencional, incluyendo el reactor *WGS*, la unidad de absorción con aminas y la *PSA*.

- ***Transportadores de oxígeno para procesos a-CLR***

Tal y como se ha comentado uno de los aspectos clave que se ha de considerar en un proceso *CL* es la selección del transportador de oxígeno. Para el caso concreto de un proceso *a-CLR* las características principales que ha de poseer el sólido son: una alta selectividad a la producción de gas de síntesis y evitar la formación de carbono durante el proceso. Asimismo, la metodología de preparación va a determinar la dispersión de la fase activa sobre el soporte, lo que afectará a la estabilidad y reactividad del sólido [49, 50, 51]. Los principales métodos de

preparación de transportadores de oxígeno que se pueden encontrar en la literatura son: la granulación criogénica (*freeze granulation*), el *spray-drying*, la impregnación y la granulación.

Como ya se ha comentado, el metal principal que se considera en el proceso *CLR* debido a sus propiedades catalíticas con respecto a la reacción de reformado es el níquel [52]. En la Tabla 1.3 se muestran los transportadores de oxígeno basados en NiO evaluados en el proceso *CLR*, tanto en termobalanza (*TGA*) como en lechos.

Tabla 1.3.- Transportadores de oxígeno basados en NiO utilizados para el proceso *CLR* con metano a escala de laboratorio

	% en peso de NiO	Soporte	Preparación*	Tipo reactor
Escala de laboratorio				
[53]	36	MgAl ₂ O ₄	IMP	<i>TGA</i>
[54]	20	MgAl ₂ O ₄	FG	Lecho Fluidizado discontinuo
[54]	18	Al ₂ O ₃ + NiAl ₂ O ₄	IMP	Lecho Fluidizado discontinuo
[54]	21	Al ₂ O ₃ + NiAl ₂ O ₄	IMP	Lecho Fluidizado discontinuo
[55]	18	Al ₂ O ₃ + NiAl ₂ O ₄	IMP	Lecho Fijo
[55]	21	Al ₂ O ₃ + Ni Al ₂ O ₄	IMP	Lecho Fijo
[56, 57, 52]	21	Al ₂ O ₃ + NiAl ₂ O ₄	IMP	<i>TGA</i>
[58]	40	Al ₂ O ₃	IMP	<i>TGA</i>
[58]	40	ZrO ₂	IMP	<i>TGA</i>
[59]	40	SiO ₂	IMP	Lecho Fijo
[59]	40	ZrO ₂	IMP	Lecho Fijo
[59]	40	TiO ₂	IMP	Lecho Fijo
[59]	40	Al ₂ O ₃	IMP	Lecho Fijo
[53, 60]	35	SiO ₂	IMP	<i>TGA</i>
[53, 60]	35	SiO ₂	IMP	Lecho Fluidizado discontinuo
[61]	40	ZrO ₂ -MgO	FG	Lecho Fluidizado discontinuo
[62]	20	CaAl ₂ O ₄	**J.M.	Fijo + membrana
[63]	2.1	CeO ₂ /Ni	IMP	Lecho Fijo
[63]	8-11	CeO ₂ /Ni	IMP	Lecho Fijo
[63]	38.5	CeO ₂ /Ni	IMP	Lecho Fijo

*FG: *Freeze-granulation*, IMP: Impregnación,

**J.M.: Comercial *Johnson Matthey*.

Zafar y col. [53, 60] estudiaron el comportamiento de transportadores basados en óxidos de Fe, Mn, Ni y Cu en un lecho fluidizado discontinuo y en una termobalanza. Todos se prepararon mediante impregnación húmeda y se soportaron sobre SiO_2 y MgAl_2O_4 . Determinaron que a una elevada temperatura de reacción los transportadores soportados sobre MgAl_2O_4 presentan una alta reactividad. Sin embargo, los soportados sobre SiO_2 sufrieron una elevada pérdida de reactividad junto con problemas de aglomeración al aumentar el número de ciclos redox. Respecto a la fase activa, los transportadores basados en Ni mostraron la mayor selectividad a la formación de gas de síntesis. El resto no mostraron buenos resultados a la formación de H_2 y CO y, además no se consiguió la conversión completa del metano.

Rydén y col. [54] analizaron el comportamiento de tres transportadores de oxígeno basados en Ni. Uno de ellos soportado sobre MgAl_2O_3 y preparado mediante granulación criogénica (*freeze-granulation, FG*). Para los otros dos se utilizaron $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, preparados mediante impregnación seca. Realizaron experimentos en lecho fluidizado durante 160 h en condiciones de operación *CLC* y *CLR*. Observaron que, para un proceso *CLR*, las condiciones a las que se conseguía una conversión completa del metano fueron con una temperatura en el RR igual o superior a 930 °C. Además los resultados obtenidos fueron cercanos al equilibrio termodinámico. Concretamente determinaron que las condiciones óptimas de operación fueron una temperatura de 950 °C y una relación molar oxígeno transferido por el transportador por mol de metano, referida a la combustión completa del combustible, igual a 0.3-0.35, y un 30% de vapor de agua.

Dueso y col. [55] analizaron la reactividad de dos transportadores basados en Ni preparados mediante impregnación húmeda incipiente y soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Determinaron que el níquel se encontraba en forma de NiO libre y NiAl_2O_4 los cuales poseen diferentes reactividades. Asimismo, el ratio $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ depende de la conversión alcanzada en el proceso de reducción previo. Por lo tanto se observó como el transportador se reduce en dos fases. La primera con una alta reactividad asociada al NiO libre, y una segunda con una baja reactividad asociada a la fase NiAl_2O_4 .

Posteriormente Ortiz y col. [52] y de Diego y col. [56, 57] analizaron el efecto de la operación a presión entre 5 y 10 bares, en una unidad compuesta por un reactor fluidizado semicontinuo con los transportadores de oxígeno evaluados por Dueso y col. [55]. Determinaron que este tipo de transportadores no presentan problemas de atrición ni aglomeración con una elevada

reactividad y baja tendencia a la formación de carbono. A una temperatura igual a 950 °C y una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ entre 0.3-0.7 se observó deposición de carbono cuando la conversión del transportador alcanzó valores entre 60 y 70%. Además determinaron que la operación a presión no afecta significativamente a la distribución del producto final.

Silvester y col. [58] y Antazara y col. [59] estudiaron soportes de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , NiAl_2O_4 , y ZrO_2 preparados mediante impregnación húmeda, de los cuales los que mostraron los peores resultados para un proceso *CLR* fueron NiO/SiO_2 y NiO/TiO_2 , seguidos de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ debido estos últimos a la presencia de aluminatos en su estructura.

Rydén y col. [61] analizaron el comportamiento de un transportador de base de Ni, preparado mediante granulación criogénica (*FG*) soportado sobre $\text{ZrO}_2\text{-Mg}$ en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. Observaron que se alcanzó casi conversión completa del combustible y una distribución de producto deseada para el proceso *CLR*, aunque los transportadores de oxígeno eran poco resistentes. Medrano y col. [62] probaron sólidos basados en NiO soportado sobre CaAl_2O_4 preparados por *Johnson Matthey*. Observaron que la formación de aluminatos de Ni mostraron diferentes comportamientos si se utilizan a temperaturas bajas (450-700 °C) o a las temperaturas que se suelen operar en el proceso *CLR* (900 °C). Concretamente determinaron que este tipo de transportador sería válido únicamente a temperaturas bajas de operación.

En los últimos años se están desarrollando y evaluando nuevos transportadores de oxígeno. Löfberg y col. [63] estudiaron el comportamiento de transportadores de CeO_2/Ni preparados por impregnación húmeda en el proceso de *CLR* seco con metano. En este caso el Ni actúa como catalizador de la reacción de reformado, y el transportador que aporta el oxígeno necesario en el proceso es CeO_2 . Realizaron experimentos en lecho fijo observando que se consigue una alta conversión de metano en el proceso. Asimismo, se observó que el Ni no se oxidó a NiO en ningún momento.

En cualquier caso, el Ni es caro y posee una alta toxicidad, por lo que se están desarrollando nuevos transportadores de oxígeno capaces de ser utilizados en procesos *CLR*. Existen dos alternativas: óxidos metálicos complejos denominados perovskitas y transportadores basados en otros óxidos metálicos que se han denominado como libres de Ni.

Rydén y col. [64] probaron el comportamiento de perovskitas tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ como transportadores de oxígeno en un reactor de lecho fijo. Estas mostraron una alta selectividad hacia la formación de gas de síntesis, aunque no presentan buenas propiedades físicas para su

utilización en unidades en continuo a gran escala, debido a que el metal utilizado como fase activa principal puede verse afectado en el proceso de reducción-oxidación. Es por ello que actualmente se están realizando estudios para su estabilización y posterior uso [65].

Por otra parte, los transportadores basados en Fe pueden en principio ser una alternativa a la utilización de materiales libres de Ni. Los mejores resultados para el proceso *CLR* se han obtenido con transportadores basados en Fe_2O_3 dopados con CaO [66] o soportados sobre MgAl_2O_3 [67], los cuales han mostrado una alta selectividad a la formación de gas de síntesis. Asimismo, existen más alternativas, tales como la utilización de sólidos basados en Cu ya que presentan una alta estabilidad y una alta capacidad de transporte de oxígeno [68] y una mayor reactividad que los transportadores basados en Fe [69]. Una ventaja frente a todos los procesos y sólidos comentados es que tanto la reacción de reducción del CuO como la reacción de oxidación del Cu son exotérmicas, lo que implica que no se requiera calor en el proceso. Sin embargo, el Ni sigue siendo el metal con el que el transportador de oxígeno presenta mejores resultados, ya que posee propiedades catalíticas de la reacción de reformado favoreciendo la producción de gas de síntesis.

• **Experiencia en el proceso a-CLR en operación en continuo**

El proceso *CLR* en continuo se planteó inicialmente por Mattisson y Lyngfelt, de la Universidad Tecnológica de Chalmers en el año 2001 [70]. Propusieron la utilización de un estrechamiento a la salida del reactor de oxidación que actúa como “*riser*” lo que permitió aumentar la velocidad de gas y conseguir el arrastre de sólido. Este riser permite el transporte del sólido caliente procedente del reactor de oxidación al reactor de reducción. Por otra parte diseñaron un reactor de reducción de baja velocidad debido a que, para el proceso *CLR*, se requieren mayores tiempos de residencia en el reactor para que se produzcan la reacción de oxidación parcial y de reformado.

Tabla 1.4.- Transportadores de oxígeno basados en NiO para procesos *CLR* en continuo

	% en peso de NiO	Soporte	Preparación*	Tipo reactor y Escala	Horas de operación
Operación en continuo					
[54]	20	MgAl_2O_4	FG	CLR 500 Wt	72
[54]	18	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	IMP	CLR 500 Wt	36
[54]	21	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	IMP	CLR 500 Wt	37
[61]	40	$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	FG	CLR 500 Wt	24
[71]	60	MgAl_2O_4	FG	CLR 500 Wt	40
[72]	40	$\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	SD	CLR 140 kWt	20
[52, 56]	18	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	IMP	CLR 900 Wt	40
[52, 56]	21	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	IMP	CLR 900 Wt	40

La Tabla 1.4 recopila los trabajos realizados utilizando transportadores de oxígeno basados en NiO en procesos CLR en continuo. Rydén y col. [54, 71] analizaron el comportamiento de transportadores de oxígeno basados en Ni soportado sobre MgAl_2O_4 y sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados mediante granulación criogénica e impregnación seca respectivamente, en una instalación de dos lechos fluidizados interconectados entre sí con una potencia de 500 Wt. La cantidad de NiO fue del 20 y 60% para los soportados sobre MgAl_2O_4 , 18% para el soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un 21% en peso para el soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Probaron diferentes temperaturas en un rango entre 820 y 930 °C, y la alimentación de metano seco y junto vapor de agua. En todos los casos, se consiguió la conversión completa de metano y una alta selectividad a la formación de CO e H_2 , alcanzándose valores cercanos al equilibrio termodinámico. Además probaron un transportador de oxígeno soportado sobre $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y NiO con 40% en peso preparado mediante la granulación criogénica [61]. Observaron una conversión del combustible del $\sim 100\%$, una alta selectividad a CO e H_2 y una baja afinidad a la deposición de carbono.

El problema que se detectó es que la preparación por granulación criogénica no es adecuada para operación en continuo a gran escala. Es por ello que posteriormente utilizaron el método industrial de spray-drying, preparando transportadores de oxígeno de NiO al 40% en peso utilizando como soporte MgAl_2O_4 . Concretamente estas fueron preparadas por VITO (*Flemish Institute of Research and Technology*) en Bélgica. Sin embargo, dicho transportador fue evaluado y probado en la unidad CLR más grande que existe actualmente, en Viena. Pröll y col. [72] evaluaron el efecto de la temperatura del reactor de reducción y de la relación molar aire/combustible sobre la distribución del producto. Se observó que un aumento de la temperatura de operación provoca un aumento en la conversión de metano, consiguiendo en todos los casos una distribución de producto igual o cercana al equilibrio termodinámico y sin formación de carbono. Esta unidad CLR utilizada es la más grande hasta la fecha, con una potencia de 140 kWt.

De forma simultánea a estas investigaciones el grupo de investigación el Instituto de Carboquímica desarrolló y analizó diferentes transportadores preparados mediante impregnación húmeda incipiente. Ortiz y col. [52] y de Diego y col. [56] evaluaron este tipo de transportadores en un reactor semicontinuo a presión y en una unidad de operación en continuo con una potencia de 900 Wt. Alcanzaron conversiones de metano superiores al 98%, una composición de gases a la salida del RR cercana al equilibrio termodinámico y en ningún caso operando en continuo detectaron formación de carbono ni problemas de

aglomeración o de fluidización, siendo despreciable la pérdida de peso por atrición. En ningún momento el transportador perdió reactividad ni sufrió cambios en sus propiedades físico-químicas. Asimismo, Ortiz y col. [73] calcularon las condiciones óptimas de operación en un proceso *CLR* autotérmico a partir de CH_4 . La producción de hidrógeno obtenida en dichas condiciones fue la misma que la obtenida en el proceso *ATR* con la ventaja añadida de que no se utiliza la unidad *ASU* para generar oxígeno puro, tomando el valor de 2.75 moles por mol de metano alimentado [73].

1.4. UTILIZACIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

Todos los procesos de producción de hidrógeno mostrados previamente se realizan utilizando metano como combustible. Sin embargo, los combustibles líquidos pueden utilizarse también para obtener H_2 en procesos *CLR* con captura de CO_2 . Por un lado podrían utilizarse combustibles líquidos de origen fósil procedentes de refinería. Hay que tener en cuenta que el petróleo es el combustible más utilizado actualmente en procesos energéticos [3] y lo va a seguir siendo en las siguientes décadas [4]. Por otro lado, el uso de combustibles líquidos de carácter renovable en procesos *CLR* presenta la posibilidad de alcanzar emisiones netas negativas de CO_2 en el proceso global de producción de H_2 .

El grupo de combustión y gasificación del Instituto de Carboquímica presenta una elevada experiencia en el desarrollo de los procesos *SR-CLC* [74, 48] y *a-CLR* [52, 56, 73] utilizando metano como combustible y tanto desde el punto de vista experimental como teórico mediante la determinación de las condiciones óptimas de operación en cada caso. Dicha experiencia adquirida ha permitido avanzar en la evaluación del proceso *a-CLR* utilizando combustibles líquidos, siendo ésta la base en donde se enmarca la presente tesis doctoral.

1.4.1. *a-CLR* utilizando combustibles líquidos de origen fósil

Como ya se ha comentado anteriormente, los combustibles fósiles, aunque de forma decreciente, van a seguir siendo los más utilizados durante las siguientes décadas. Por tanto, la producción de hidrógeno a partir de estos combustibles puede llegar a ser la opción preponderante a nivel industrial en un futuro cercano. Sin embargo, se estima que el precio del petróleo aumente desde los 56 \$/barril en 2015 hasta los 252 \$/barril en 2040 [4]. Además, su procesado tiene un efecto negativo en el medioambiente ya que, con el 4 % de las emisiones globales, lo convierten en el tercer sector emisor de CO_2 a la atmósfera [75]. Estas emisiones se producen en diferentes etapas del procesamiento del crudo: las

Este proceso *EOR* se lleva desarrollando desde los años 70 en EE.UU y Canadá. Actualmente se inyectan alrededor de 32 Mt de CO₂/año sólo en los EE.UU, y un total de 60 Mt de CO₂ al año a nivel mundial [80] consiguiéndose incrementar la recuperación de crudo del 4 % en los primeros años de su utilización a valores máximos del torno del 20 % [81], lo que implica una recuperación del 65 % del petróleo total del yacimiento [82].

Si se evalúan las diferentes ventajas que presenta la utilización del proceso *EOR* como tecnología CAC se muestra que mejora la relación coste/beneficio debido al aumento de la producción de crudo mediante la inyección del CO₂ capturado [80]. Hay que tener en cuenta que los pozos de petróleo y gas natural son considerados almacenes seguros de CO₂ con una alta capacidad y eficacia [83].

La experiencia que existe en procesos *CLR* con combustibles fósiles líquidos es muy escasa. En la Tabla 1.5 se muestran los estudios experimentales realizados hasta el momento con diferentes líquidos de origen fósil en el proceso *CLR*.

Moldenhauer y col. [84] fueron los primeros en evaluar el proceso *CLR* queroseno desulfurado como combustible en una unidad de 300 Wt. La conversión de combustible fue completa de forma similar a la obtenida con combustibles gaseosos. Sin embargo, el resto de estudios del proceso *CLR* con líquidos fósiles se ha realizado en el marco de esta tesis con un total de 38 horas en operación en continuo en una planta con una potencia de 1 kWt utilizando diésel y aceite mineral. Los resultados y conclusiones obtenidas se discuten los capítulos siguientes de esta tesis.

Tabla 1.5.- Estudios realizados utilizando combustibles líquidos de origen fósil en unidades CLR en continuo.

	Combustible	Transportador de oxígeno	Preparación*	Tipo reactor y Escala	Horas de operación
Operación en continuo					
[84]	Queroseno	NiO-Mg/ZrO ₂	IMP	CLR 300 Wt	20
[85]	Diésel	NiO- α -Al ₂ O ₃	IMP	CLR 1 kWt	10
[86]	Diésel	NiO- α -Al ₂ O ₃	IMP	CLR 1 kWt	22
[87]	Diésel y Aceite mineral	NiO- α -Al ₂ O ₃	IMP	CLR 1 kWt	6

Además, Kale y Kulkarni [88] realizaron un estudio teórico sobre el reformado con transportadores de oxígeno en el proceso *CLR* con isooctano como combustible en el que se determinó la producción y maximización de gas de síntesis producido a temperaturas en un rango entre 600-1000°C.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la mayoría de los productos obtenidos en el proceso de refino tienen azufre en su composición [89] lo que implica que la utilización de estos líquidos para obtener hidrógeno plantea diferentes problemas medioambientales y operacionales. En procesos de combustión para generar energía se obtendrían emisiones de SO_2 . En el proceso de reformado, el azufre presente se transforma en H_2S , el cual reacciona con el Ni formando Ni_3S_2 que produce la desactivación del transportador de oxígeno. Esta desactivación depende de las condiciones de operación, de la capacidad de adsorción del azufre, del área superficial del Ni y de la forma, tamaño y disposición del Ni [90].

Es bien conocido que los materiales basados en níquel se envenenan en presencia de compuestos de azufre, desactivándose completamente el Ni con concentraciones de 0.2 mg de azufre/ m^2 de catalizador [91]. La desactivación del catalizador conduce a que se produzca la pirólisis del hidrocarburo utilizado en lugar del proceso de reformado [92].

Varios estudios han mostrado que la actividad del catalizador de Ni para el proceso de reformado puede mejorarse añadiendo metales nobles a la fase activa del catalizador, así como utilizar CeO_2 como aditivo en el soporte [93, 94]. Esto es debido a que se ha observado que el CeO_2 aporta aniones de oxígeno lo que provoca la oxidación de compuestos de azufre produciendo SO_2 el cual se puede eliminar del proceso de reformado.

En cualquier caso, la presencia de azufre en el combustible plantea un problema en el proceso *CLR* ya que, por un lado, impide la actividad catalítica del transportador de oxígeno basado en Ni, y por otro, se obtiene como impureza en la corriente de gas de síntesis y es necesaria realizar una limpieza adicional en el proceso. Por tanto, siempre que se utilicen materiales basados en Ni suele ser necesario y recomendable realizar una desulfuración previa del combustible.

1.4.2. *a-CLR* utilizando biocombustibles líquidos

Todos los métodos de producción de hidrógeno mencionados hasta el momento, tanto los convencionales (electrolisis del H_2O , gasificación de carbón, *SMR*) como los que incluyen captura de CO_2 (*SMR+MEA*, *POX*, *ATR*), o los nuevos basados en tecnologías de chemical

looping, utilizan generalmente combustibles de origen fósil de forma directa o indirecta. Sin embargo, también existe la posibilidad de utilizar combustibles de origen renovable como son la biomasa o los biocombustibles líquidos [95, 96] para obtener hidrógeno. La utilización de este tipo de combustibles presenta la ventaja de que el balance neto del ciclo de CO_2 sea nulo, lo que implica que no se aumente la concentración de CO_2 en la atmósfera. Y si además van acompañadas de un proceso CAC, se pueden alcanzar emisiones negativas de CO_2 .

Entre los combustibles líquidos de carácter renovable más utilizados actualmente destacan el bioetanol, principalmente, el biodiésel y el glicerol. El bioetanol se presenta como la principal alternativa al CH_4 como fuente de hidrógeno debido a la gran cantidad producida y a la existencia de excedentes disponibles en algunos países respecto al resto de biocombustibles. EEUU y Brasil han sido los mayores productores de bioetanol a nivel mundial en la última década, con una producción anual de más de 28 y 15 millones de toneladas en 2013, respectivamente [97]. En 2014 la producción de etanol en el mundo alcanzó los 90 mil millones de litros, lo que implicó una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero de 169 millones de toneladas. Según las predicciones realizadas por la *IEA* [98] con la tendencia actual de aumento de la producción de estos biocombustibles se puede llegar a una reducción de 264 millones de toneladas equivalentes de CO_2 en 2030, lo que representaría que la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero aumenta un 56% [99, 100].

Si bien la producción de biocombustibles representa un elevado coste en comparación con otros combustibles líquidos de origen fósil, actualmente el coste del bioetanol producido en Brasil obtenido a partir de caña de azúcar compite económicamente con la producción de gasolina [101]. Incluso, las predicciones de la *IEA* [102] muestran que el coste de producción de etanol de origen celulósico y etanol convencional va a reducirse hasta valores competitivos con la gasolina antes del año 2050, lo que aumenta el interés de su uso en procesos energéticos.

Por ello una de las alternativas que se ha planteado en los últimos años es la posibilidad de utilizar el bioetanol excedente como fuente de hidrógeno. Actualmente, los procesos más utilizados para la producción de hidrógeno con este biocombustible son el reformado húmedo (*SR*), la oxidación parcial del combustible (*POX*) y el reformado autotérmico (*ATR*) [103, 104].

El SR de bioetanol es el proceso más aplicado a nivel industrial debido al alto rendimiento de obtención de hidrógeno en celdas de combustible [103]. En este caso se trabaja a temperaturas superiores a 700 °C, con una relación molar $H_2O/EtOH$ en un rango entre 4 y 6. El proceso *POX* de etanol tiene la ventaja de que se genera calor pero presenta una eficacia baja de producción de hidrógeno [104]. Asimismo, el reformado autotérmico (*ATR*) del etanol presenta una alta eficiencia en la producción de hidrógeno sin la utilización de reactores de elevado tamaño en los cuales no se produce un alto gradiente de presión en su interior [105], convirtiendo, de acuerdo con Ahmed y col. [103], este proceso en una buena alternativa para la obtención de hidrógeno. En este caso se requiere una relación molar agua-etanol menor que para el caso de SR, tomando valores de hasta 3. Las condiciones autotérmicas se alcanzan con relaciones molares $O/EtOH$ igual a 0.3-0.45 y $H_2O/EtOH$ entre 2.4-2.1.

Sin embargo, la implantación de tecnologías de CAC en procesos de producción de hidrógeno a partir de biocombustibles líquidos presenta la ventaja de alcanzar balances netos de CO_2 negativos, lo cual quiere decir que se está disminuyendo su concentración en la atmósfera [106, 107, 108]. Estas tecnologías, denominadas *Bio-CCS* [109], representan la única opción de producción de energía o H_2 con emisiones negativas de CO_2 [110].

Una de las mejores alternativas en procesos de producción de hidrógeno con captura de CO_2 es el proceso a-*CLR*, tal y como se ha comentado en el apartado 1.3.2. Recientemente Cormos [111] evaluó de forma teórica la producción de H_2 a escala industrial (300 MWt) utilizando diferentes tecnologías de captura de CO_2 y bioetanol como combustible. Se concluyó que la utilización del proceso *CLR* presenta prometedoras eficiencias energéticas, con una captura de CO_2 del 100 %.

En la Tabla 1.6 se muestran los estudios realizados hasta el momento con biocombustibles líquidos en procesos *CLR* tanto a escala de laboratorio como en plantas en continuo. Pimenidou y col. [112, 113] estudiaron el proceso *CLR* utilizando aceite vegetal en un lecho fijo trabajando a temperaturas en un rango entre 600 y 700 °C con una relación molar vapor de agua-combustible igual a 4, y un transportador de oxígeno basado en NiO. Por otra parte, Lea-Langton y col. [114] evaluaron el uso de aceite pirolítico de biomasa. Obtuvieron que la conversión máxima alcanzada se consiguió con una relación vapor/carbono de 2.3-2.6 mol/mol en función del tipo específico de aceite. Asimismo, consiguieron un rendimiento entre el 60 y el 80% de producción de hidrógeno.

W. Wang y col. y X. Wang y col. probaron diferentes transportadores basados en NiO, CaO [115, 116] y CuO [117] preparados mediante impregnación húmeda, con bioetanol como combustible en lecho fijo a 650 °C. En estos trabajos se determinó que la operación a presión no era favorable a la formación de H₂ y CO. Consiguieron relaciones H₂/CO en un rango entre 3 y 5.

Por otra parte, Trevisanut y col. [118] evaluaron el proceso CLR con bioetanol utilizando transportadores de oxígeno de Ni-ferrita observando que existe un problema con la formación de carbono, que no consiguieron eliminar completamente en el proceso de oxidación y regeneración del sólido. Jiang y col. evaluaron la producción de hidrógeno mediante el proceso CLR utilizando glicerol [119, 120] y bioetanol [121] con transportadores basados en NiO en un lecho fijo. En estos trabajos el NiO se deposita en la superficie de la Montmorillonita (MMT) utilizada como soporte y preparados mediante impregnación ultrasónica. Determinaron que la presencia de MMT favorece la eliminación del carbono formado y promueve la reacción WGS, siendo la sinterización el principal problema operacional.

Tabla 1.6.- Publicaciones enfocadas en procesos CLR utilizando biocombustibles.

Combustible	Transportador de oxígeno	Preparación*	Tipo reactor		
Escala de laboratorio					
[112, 113]	Aceite vegetal usado	NiO-Al ₂ O ₃	IMP	TGA	
[114]	Aceite de biomasa	NiO-Al ₂ O ₃	FG	Lecho Fluidizado discontinuo	
[115]	Bioetanol	NiO y CaO	IMP	Lecho Fluidizado discontinuo	
[116]	Bioetanol	CeNi/SBA-15	IMP	Fijo + membrana	
[117]	Bioetanol	CuO-γAl ₂ O ₃	IMP	Lecho Fluidizado discontinuo	
[118]	Bioetanol	NiO-Ferrita	IMP	Lecho Fijo	
[119]	Glicerol	NiO+Al ₂ O ₃	IMP	Lecho Fijo	
[120]	Glicerol	CeNi y Ni en Al-MCM-41	IMP	TGA	
[121]	Bioetanol	NiO/MMT(Si)	IMP	TGA	
Combustible	Transportador de oxígeno	Preparación*	Tipo reactor y Escala		Horas de operación
Operación en continuo					
[122]	Bioetanol	NiO-αAl ₂ O ₃	IMP	CLR 1 kW	49
[123]	Bioetanol	NiO-αAl ₂ O ₃ y γAl ₂ O ₃	IMP	CLR 1 kW	100
[85]	Bioetanol	NiO-αAl ₂ O ₃	IMP	CLR 1 kW	17

* IMP: Impregnación. FG: Freeze-granulation.

Sin embargo, todos estos trabajos con bioetanol se han realizado en lechos fijos con cantidades de transportador inferior a 100 g. El resto de trabajos que existen hasta el momento en operación en continuo son los que corresponden con trabajos presentados en esta tesis y realizados en una unidad de operación en continuo de 1 kWt, y que se describirán con más detalle posteriormente.

Asimismo, se han realizado diferentes estudios teóricos evaluando el proceso *CLR* con glicerol y bioetanol. López-Ortiz y col. [124] estudiaron a altas relaciones molares agua-bioetanol la combinación de los procesos de *CLR* y absorción de CO_2 utilizando NiO, CuO y CaO, el cual actúa como absorbedor del CO_2 producido en el proceso. Determinaron que relaciones agua combustible entre 3 y 4 son las más favorables en condiciones adiabáticas a 529 °C.

Tippawan y col. [125] realizaron un análisis termodinámico del proceso de reformado mejorado con adsorción utilizando glicerol como combustible con transportadores de oxígeno basados en NiO y CaO. Determinaron que se necesita una relación molar CaO-glicerol de 3 y de vapor de agua-glicerol de 2 para evitar la formación de carbono. Asimismo, para conseguir la mayor producción de hidrógeno era necesario operar a 500 °C con una relación baja de NiO y una relación CaO-glicerol superior a 2.6. Para evitar la formación de carbono se debía trabajar a temperaturas superiores a 580 °C, con una relación molar vapor de agua-glicerol de 3.2 y una relación NiO-glicerol de 1.84. Sin embargo, en estas condiciones se necesitaría el aporte de energía externa al proceso, lo que se evitaría aumentando la relación NiO-glicerol hasta un valor de 1.87.

El único trabajo existente en el cálculo para optimizar el proceso *CLR* con bioetanol en condiciones autotérmicas corresponde con el presentado en esta tesis y que se describirá con más detalle posteriormente en el **capítulo 6** de este trabajo.

Objetivos y plan de trabajo

2. Objetivos y plan de trabajo

Debido al aumento de emisiones de CO_2 a la atmósfera por parte de las diferentes fuentes emisoras, tanto estacionarias como móviles, una de las posibilidades que se plantea para reducirlas es la utilización de hidrógeno como fuente energética. Como se ha mostrado en la introducción, los principales procesos de producción de hidrógeno que llevan incorporada la captura de CO_2 tienen asociadas importantes penalizaciones tanto energéticas como medioambientales. Por el contrario, el proceso de reformado con transportadores sólidos de oxígeno (en inglés, *Chemical Looping Reforming*, *CLR*), permite la producción de gas de síntesis/ H_2 a la vez que se captura el CO_2 con una serie de ventajas de operación y de costes que le hacen ser una alternativa muy interesante para su futura utilización a nivel industrial.

De las diferentes fuentes de hidrógeno a utilizar, los combustibles líquidos presentan la ventaja de su elevada disponibilidad, tanto actual como a medio plazo. Asimismo, la posibilidad de utilizar biocombustibles en este proceso, junto con un proceso de captura y almacenamiento de CO_2 (CAC), supone la ventaja adicional de que se puede llegar a obtener un balance negativo de CO_2 , lo que implicaría una reducción de la concentración de dicho gas en la atmósfera.

El objetivo principal de esta tesis consiste en avanzar en el desarrollo del proceso de producción de H_2 con captura de CO_2 mediante la utilización de tecnologías de reformado con transportadores sólidos de oxígeno, *CLR*, utilizando combustibles líquidos tanto de naturaleza fósil como renovable.

Bajo este contexto general, el desarrollo de esta tesis se enmarca mayoritariamente dentro de un contrato de investigación realizado en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) financiado por el *Centro de Tecnologías do Gás & Energias Renováveis* (CTGAS-ER)/Petrobras (Ref. OTT20130989) con el título: “*Producción de gas de síntesis/ H_2 con captura de CO_2 por reformado de líquidos combustibles ligeros (etanol, nafta) con transportadores sólidos de oxígeno*”.

Para ello se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar el comportamiento de dos transportadores de oxígeno basados en NiO con diferentes combustibles líquidos tanto de origen fósil como renovable.
- Evaluar la obtención de gas de síntesis/hidrógeno mediante el proceso *CLR* utilizando diferentes combustibles líquidos en una planta de 1 kWt operando en continuo.
- Determinar las condiciones óptimas de operación que maximicen la producción de gas de síntesis/hidrógeno a partir de combustibles líquidos sin que se requiera el aporte de energía externa al proceso, es decir, operando en condiciones autotérmicas.

Para conseguir dichos objetivos se planteó el siguiente plan de trabajo:

En primer lugar era necesario definir los transportadores sólidos de oxígeno a utilizar en el trabajo. Para ello se seleccionaron dos transportadores de oxígeno basados en NiO soportados sobre α - y γ -Al₂O₃, patentados por el grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Se seleccionó el NiO como fase activa debido a su alta capacidad de transporte de oxígeno, su alta reactividad y selectividad para la producción de gas de síntesis, y a las propiedades catalíticas que posee el Ni en la reacción de reformado. Del mismo modo permite trabajar sin problemas a temperaturas elevadas, 900-950 °C, debido al elevado punto de fusión tanto del Ni elemental como del NiO.

Seguidamente, se planteó la evaluación de diferentes combustibles líquidos diferenciados por su origen: biocombustibles, los cuales permiten que el balance de CO₂ emitido sea negativo gracias a su origen renovable y combustibles fósiles, debido a su elevada disponibilidad al ser la fuente energética primaria más utilizada actualmente.

Una vez seleccionados los transportadores sólidos de oxígeno y los combustibles a utilizar se diseñó, construyó y se realizó la puesta en marcha de una planta de 1 kWt de potencia nominal para la evaluación del proceso *CLR* en continuo con combustibles líquidos.

Esta tesis doctoral se compone de los siguientes capítulos; En el **capítulo 1** se enmarca el presente trabajo y se evalúa el estado de la tecnología de obtención de hidrógeno, con especial énfasis en las tecnologías de captura de CO₂ y en el proceso *Chemical Looping Reforming*.

En el **capítulo 2** se indica el objetivo principal y objetivos parciales de esta tesis, así como los trabajos publicados y presentados en diferentes congresos que se han realizado a partir de los resultados obtenidos en este trabajo.

En el **capítulo 3** se muestra la metodología de trabajo llevada a cabo en la tesis, así como las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, tanto para los transportadores de oxígeno como para los combustibles. Se comenta el análisis elemental y la metodología utilizada para determinar las características de destilación de los combustibles líquidos fósiles estudiados. Se explica el método de preparación de los transportadores sólidos de oxígeno, así como las técnicas utilizadas en su caracterización físico-química. Asimismo, se explica el análisis termogravimétrico utilizado para determinar la reactividad de los transportadores sólidos con el biocombustible. Se muestra la metodología y los análisis de datos llevados a cabo en el estudio en lecho fluidizado discontinuo para determinar el comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno con los líquidos evaluados, tanto biocombustibles como de origen fósil. Asimismo, se expone la problemática que supone la inyección de algunos líquidos en la planta piloto y el diseño realizado para solventarlo. Finalmente se describen las características y funcionamiento de la unidad de 1 kWt y las condiciones de operación utilizadas en el proceso CLR.

Para evaluar el proceso CLR se ha estructurado el trabajo según el tipo de combustible: el capítulo 4 está referido a biocombustibles y el capítulo 5 a combustibles fósiles.

Como representación de los biocombustibles se ha seleccionado el bioetanol (EtOH), ya que es el producido en mayor cantidad. En el **capítulo 4** se evalúa la viabilidad de utilizar EtOH en dicho proceso estudiando la reactividad del transportador con el combustible mediante análisis TGA y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo, y la influencia de las diferentes variables de operación, especialmente el contenido de agua en la alimentación, en la operación en continuo en una unidad *a*-CLR de 1 kWt durante ~160 horas de operación en caliente lo que equivalen a ~110 horas de alimentación de EtOH a la unidad.

En el **capítulo 5** se evalúa el comportamiento de dos combustibles fósiles, el diésel comercial y aceite lubricante mineral. Se realiza la evaluación de la reactividad y posibilidad de utilización del diésel en el proceso CLR tanto en el reactor de lecho fluidizado discontinuo como durante la operación en continuo, la cual se llevó a cabo durante ~40 horas en caliente, y que corresponden a ~22 horas de alimentación de diésel. En este caso se planteó evaluar el efecto sobre el proceso de la alimentación de H₂O y CO₂ combinando los procesos de reformado

húmedo y seco para modificar las relaciones H_2/CO obtenidas a la salida del sistema *CLR*. El aceite mineral se evaluó en planta piloto durante ~12 h de operación en caliente y ~6 horas de alimentación de aceite. Finalmente, para analizar la viabilidad del proceso a-CLR con combustibles que contienen azufre se realizaron experimentos con diésel al que se añadió tiofeno. El objetivo fue observar la desactivación que sufriría el transportador de oxígeno en el caso de utilizar combustibles con altos contenidos en azufre.

Asimismo se planteó determinar las condiciones óptimas de operación en un proceso *CLR* alimentado con combustibles líquidos. En el **capítulo 6** se muestra el cálculo teórico y la obtención de las condiciones autotérmicas que maximizan la producción de H_2 sin aporte externo de energía. En primer lugar se realizó el estudio del proceso autotérmico considerando diferentes purzas de EtOH en base a las obtenidas en los diferentes etapas del proceso de obtención del bioetanol. Seguidamente se realizó el cálculo teórico y la obtención de las condiciones óptimas de operación en el caso de alimentar diferentes combustibles fósiles, realizándose el estudio con más detalle para el caso del diésel comercial. El objetivo era analizar la máxima cantidad de H_2 que podía producirse en condiciones autotérmicas en función del combustible líquido utilizado. En todos los casos evaluados en este capítulo se considera también el proceso de global de producción de hidrógeno integrado por el sistema *CLR*, un reactor *water gas shift (WGS)* e intercambiadores de calor que permiten el acondicionamiento necesario de todas las líneas de entrada y salida del proceso global de producción de H_2 . Al determinar las condiciones óptimas de producción de hidrógeno se ha observado que se ha de trabajar a temperaturas inferiores a las utilizadas normalmente en procesos *Chemical Looping*. Para ello, se realizó la evaluación experimental de trabajar en condiciones autotérmicas a baja temperatura (600-800 °C) utilizando tanto EtOH como diésel como combustibles. Ello supuso la operación en planta piloto durante ~30 horas en caliente con ~17 horas de alimentación de EtOH y ~20 horas en caliente con ~10 horas de alimentación de diésel comercial.

Finalmente en el **capítulo 7** se indican las conclusiones principales y parciales que se obtiene de cada uno de los análisis y estudios realizados.

Los resultados obtenidos en el marco de estudio de este trabajo han permitido a las siguientes publicaciones y participaciones en los siguientes congresos y jornadas científicas:

Publicaciones:

1. *Combustion and Reforming of ethanol in a Chemical looping continuous unit.* F. García-Labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *Energy Procedia* 63 (2014) 53-62.
2. *Syngas/H₂ production from bioethanol in a continuous Chemical-looping reforming prototype.* F. García-Labiano, E. García-Díez, L.F. de Diego, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. *Fuel Processing Technology* 137 (2015) 24-30.
3. *Optimization of hydrogen production with CO₂ capture by autothermal chemical looping reforming using different bioethanol purities.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. *Applied Energy* 169 (2016) 491-498.
4. *Autothermal chemical looping reforming process of different fossil liquid fuels.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 13633-13640.
5. *Steam, Dry, and Steam-Dry Chemical Looping Reforming of Diesel in a 1 kWth unit.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. *Chemical Engineering Journal* 325 (2017) 369-377.
6. *Combustion and reforming of liquid fossil fuels through chemical looping processes-Integration of chemical looping processes in a refinery.* F. García-Labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *Energy Procedia* (2017) (En prensa).
7. *Uses of bioethanol in Chemical looping processes.* F. García-Labiano, E. García-Díez, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. Capítulo en libro: *Bioethanol: Production, uses and future directions.* Nova Publishers, Inc.

Aportaciones a congresos y jornadas científicas:

1. *Chemical Looping Reforming of Ethanol in a 1 kWth unit.* E. García-Díez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J. Ruíz. 3rd International Conference on Chemical Looping. 9-11 Septiembre 2014. Goteborg (Suecia).
2. *Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit.* F. García-Labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. 12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-12). 5-9 Octubre 2014. Austin, Texas (EE.UU.).
3. *Reformado de etanol para la producción de H₂ con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno.* E. García-Díez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J. Ruíz. Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de combustibles (IBERCONAPPICE 2014). 15-17 Octubre 2014. Barcelona (España).

4. *Reformado de Etanol para la producción de H_2 con captura de CO_2 mediante transportadores sólidos de oxígeno.* E. García-Díez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J. Ruíz. 6ª Jornada de Jóvenes Investigadores (Química y Física) de Aragón. 20 Noviembre 2014. Zaragoza (España).
5. *Optimization of hydrogen production by Chemical-Looping auto-thermal Reforming of bioethanol with Ni-based oxygen-carriers.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. V Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC 2015). 5-8 Julio 2015. Tenerife (España).
6. *Chemical looping reforming of diesel in a 1 kWth unit.* E. García-Díez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. XI HYdrogen Power THEoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS 2015). 6-9 Septiembre 2015. Toledo (España).
7. *Producción de hidrógeno a partir de etanol y diésel con transportadores sólidos de oxígeno.* E. García-Díez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. XIII Reunión del Grupo Español del Carbón. 18-21 Octubre 2015. Alicante (España).
8. *Chemical Looping reforming of renewal and fossil liquid fuels.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. 21st World Hydrogen Energy Conference 2016 (whec2016). 13-16 Junio 2016. Zaragoza (España).
9. *Auto-thermal Chemical Looping Reforming of Liquid Fossil Fuels.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. 4th International Conference on Chemical Looping. 26-28 Septiembre 2016. Nanjing (China).
10. *Combustion and reforming of liquid fossil fuels through chemical looping processes-Integration of chemical looping processes in a refinery.* F. García-Labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-13). 14-18 Noviembre 2016. Lausanne (Suiza).
11. *H_2 production without CO_2 emissions for refinery uses.* E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez. 7ª Jornada de Jóvenes Investigadores (Química y Física) de Aragón. 24 Noviembre 2016. Zaragoza (España).
12. *Combustion y reformado de combustibles fósiles líquidos mediante procesos Chemical looping.* F. García-Labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. XIV Reunión del Grupo Español del Carbón. 22-25 Octubre 2017. Málaga (España).

Metodología experimental

3. Metodología experimental

En este capítulo se muestran las diferentes metodologías experimentales utilizadas en este trabajo. En primer lugar se describen los sistemas usados para la caracterización de los combustibles líquidos, principalmente la obtención de las curvas de destilación. Seguidamente, se describe la metodología utilizada en la preparación de los transportadores de oxígeno y su caracterización físico-química, que incluyen la adsorción de gases, la porosimetría de mercurio, la picnometría de He, la determinación de la resistencia a la rotura y la difracción de rayos X o XRD.

Asimismo, se describe con detalle la termobalanza utilizada para determinar la reactividad de los transportadores sólidos de oxígeno, el reactor de lecho fluidizado discontinuo, en el cual se determina la distribución de productos para los diferentes transportadores de oxígeno y líquidos y finalmente la planta CLR de 1 kWt constituida por dos reactores de lecho fluidizado interconectados con circulación de sólidos en continuo diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC-liq1).

3.1. Combustibles líquidos

En el presente trabajo se han utilizado diferentes tipos de combustibles líquidos clasificados en dos grupos: biocombustibles y combustibles fósiles. Se seleccionó el etanol (EtOH), como representación de biocombustibles, y el diésel comercial y el aceite mineral en representación de los combustibles fósiles. El servicio de análisis del Instituto de Carboquímica realizó el análisis inmediato y elemental y determinó el poder calorífico de los combustibles utilizados.

Por otra parte, se determinaron experimentalmente las curvas de destilación del EtOH, del diésel y del aceite mineral. La metodología de obtención de la curva de destilación se basó en la norma ISO 3405:2011 [126]. (*“Determinación de las características de destilación a presión atmosférica de productos petrolíferos”*). El equipo experimental utilizado constaba de un matraz en el que se encuentra el combustible a destilar, un condensador y una probeta graduada, tal como se muestra en la Figura 3.1.

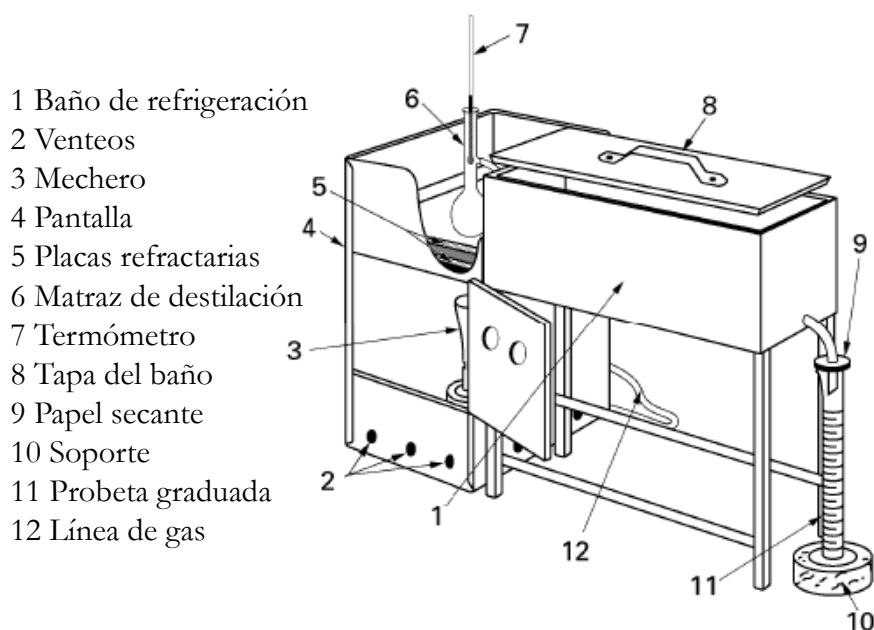


Figura 3.1.- Esquema del sistema de destilación.

En el matraz se colocaron 100 ml del combustible a destilar. En la parte superior de dicho matraz se dispuso de un termómetro que permitía medir la temperatura del líquido de forma continua. El matraz estaba conectado a un condensador que utilizaba agua como refrigerante. La parte final del condensador se conectaba a una probeta graduada de 100 ml donde se recogía el líquido condensado (destilado). El volumen destilado en la probeta graduada medido cada 5 minutos, junto con la temperatura del matraz permiten determinar la curva de destilación de los diferentes combustibles líquidos utilizados en este trabajo.

3.2. Transportadores de oxígeno

Un aspecto clave en el desarrollo de la tecnología de reformado con transportadores sólidos de oxígeno (CLR) es disponer de materiales adecuados al proceso. Concretamente para la producción de gas de síntesis /H₂ es necesario que el material posea cierta actividad catalítica en la reacción de reformado con vapor del combustible utilizado y una alta selectividad a los productos deseados.

Asimismo, cualquier transportador de oxígeno adecuado para un proceso *Chemical Looping* debe presentar una elevada velocidad de reacción, alta resistencia mecánica y baja velocidad de atrición, lo que le permite soportar un alto número de ciclos redox (de reducción-oxidación).

Los transportadores de oxígeno más adecuados para realizar el reformado de CH_4 corresponden a materiales basados en NiO [45, 56]. Por ello, para el reformado con líquidos realizado en este trabajo se utilizaron dos transportadores de oxígeno desarrollados en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, y que ya habían sido probados con buenos resultados en el proceso *CLR* con metano [56, 57, 127, 128].

3.2.1. Preparación

Para la preparación de los transportadores de oxígeno basados en NiO se utilizaron dos soportes diferentes: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (*Puralox NWa-155, Sasol Germany GmbH*) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se obtuvo mediante calcinación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial durante 2 horas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ [128]. Ambos transportadores de oxígeno han sido patentados por el CSIC [129, 130]. En la Figura 3.2 se muestran las fotografías de los materiales utilizados.

Para la preparación de los transportadores de oxígeno se utilizó el método de impregnación con humedad incipiente, según el cual se adiciona un volumen de solución saturada igual al volumen total de poros de las partículas que se utilizan como soporte [128].

El material $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se preparó mediante la adición de un volumen de solución saturada (4.2 M) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($> 99.5\%$ *Panreac*) a temperatura ambiente sobre las partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La solución se añadió lentamente al sólido mientras se agitó éste en un mezclador planetario. Posteriormente, el material se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire durante 30 minutos para descomponer el nitrato metálico impregnado en el soporte y obtener el óxido metálico.

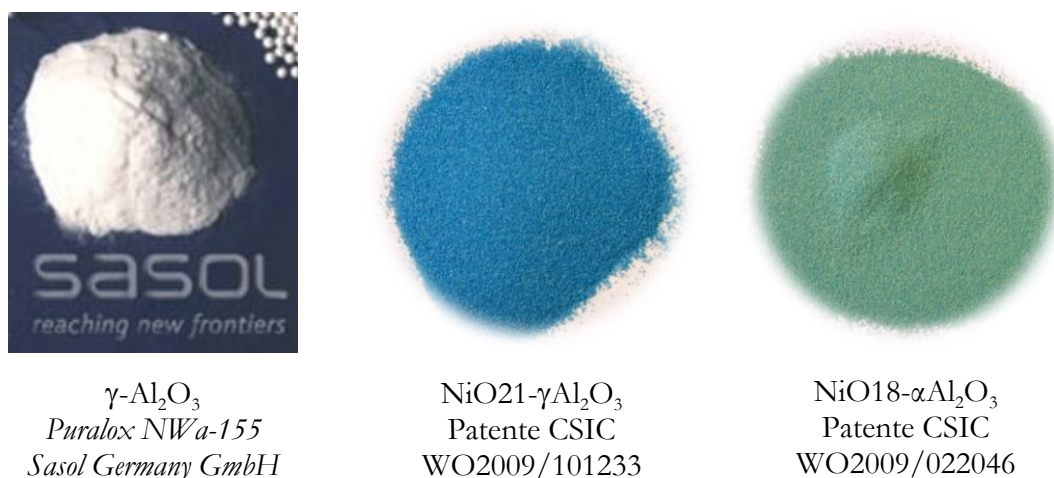


Figura 3.2.- Imagen del soporte y de los transportadores utilizados.

Finalmente, el transportador de oxígeno se calcinó en una mufla a 950 °C durante 1 hora para obtener un material con las características apropiadas para ser utilizado en el proceso. Si la carga de fase activa lograda con una etapa de impregnación no es suficiente puede repetirse el proceso varias veces. En este caso, se realizaron dos impregnaciones sucesivas para obtener la carga deseada de NiO en el material (21% NiO en peso).

El principal inconveniente de la impregnación con humedad incipiente es la cantidad limitada de fase activa que se puede introducir en el transportador de oxígeno en cada una de las etapas, dependiendo de la porosidad del soporte. Por ello, para la preparación del transportador NiO18- α -Al₂O₃, que tiene menor porosidad, principalmente por el proceso de calcinación de γ -Al₂O₃, se utilizó una variación conocida como impregnación con humedad incipiente en caliente. En este caso, el soporte, α -Al₂O₃, se mantuvo caliente, a 80 °C, mientras que la disolución de nitrato de níquel se calentó hasta 60-90 °C. De este modo la solubilidad del Ni(NO₃)₂ aumentó y la cantidad de óxido de níquel depositado sobre el soporte poroso en cada etapa de impregnación fue mayor en comparación con el mismo proceso realizado a temperatura ambiente. En este caso se realizaron dos impregnaciones sucesivas para obtener la carga deseada de NiO en el material (18% en peso). Finalmente, el transportador de oxígeno se calcinó en una mufla a 950 °C durante 1 hora al igual que en el caso anterior.

3.2.2. Caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno

La caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno basados en Ni se realizó tanto con los materiales frescos, para conocer sus propiedades iniciales, como con los materiales tras su utilización, lo que permitió conocer su evolución durante la operación en planta piloto. Para ello se utilizaron las diferentes técnicas de caracterización que se explican a continuación:

- Porosimetría de mercurio: La porosimetría de mercurio es una técnica que permite conocer la porosidad y la distribución del tamaño de poros de un determinado sólido. En este trabajo se ha utilizado para determinar la porosidad de los soportes utilizados en la preparación de los transportadores de oxígeno. Esta porosidad fijará el volumen máximo de solución de precursor del metal que puede introducirse en los poros del soporte y, por tanto, el contenido final de óxido metálico en el material impregnado. También permite establecer la estructura porosa inicial del transportador de oxígeno y su evolución durante la operación en continuo.

El equipo utilizado en este trabajo es un *Quantachrome-Poremaster 33* diseñado para medir volúmenes de poro de 0.003 a 360 μm de diámetro, con un rango de alta presión que varía entre 140 kPa y 231 MPa.

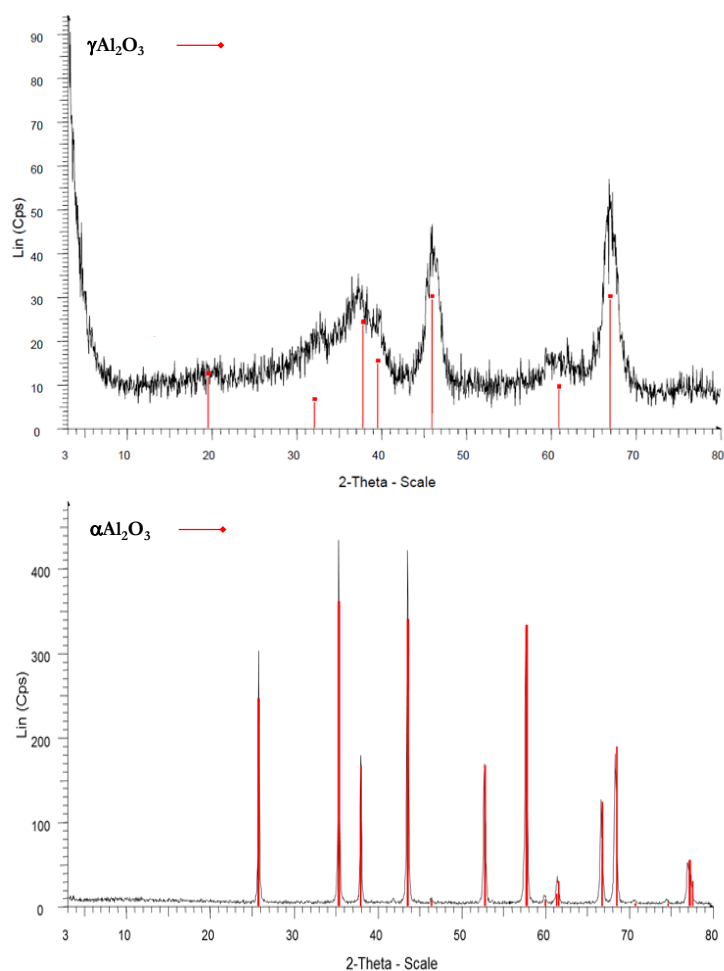
- Picnometría de He: La densidad aparente de los transportadores de oxígeno preparados se determinó mediante picnometría de Helio. En este método, la densidad aparente se obtiene a partir de la cantidad de helio desplazado por la muestra en un recipiente de volumen conocido. El equipo utilizado fue *AccuPyc II 1340 de Micromeritics*, capaz de medir volúmenes desde 0.01 a 350 cm^3 de forma completamente automática.
- Adsorción de gases: El estudio de la adsorción de gases en un sólido puede aportar información sobre su área superficial y estructura porosa. Estas características se han de tener en cuenta a la hora de conseguir una buena distribución del óxido metálico en el interior del soporte en la preparación de los transportadores de oxígeno de base níquel mediante impregnación. La superficie específica de los transportadores de oxígeno se determinó en un equipo *Micromeritics ASAP 2020* con un rango de presiones de 0-950 mmHg y una resolución de 10-5 mmHg.
- Resistencia a la rotura: Un transportador de oxígeno adecuado para el proceso *Chemical looping* debe ser capaz de resistir miles de ciclos reducción-oxidación circulando de modo continuo entre los reactores de lecho fluidizado interconectados a elevadas temperaturas y velocidades. Cuando el transportador de oxígeno presenta una elevada atrición, la vida media de las partículas disminuye, aumentando el coste de operación del proceso. Aunque no se ha establecido claramente la relación entre la resistencia mecánica y la vida media de un transportador de oxígeno, Johansson y col. [131, 132] determinaron que las partículas con una resistencia mecánica inferior a 1 N eran demasiado blandas para su utilización en este tipo de procesos con circulación continua de sólidos. Para medir la resistencia a la rotura de los transportadores de oxígeno se utilizó un dinamómetro *Shimpo FGN-5X*. Las partículas se colocan en la superficie plana del dinamómetro y se ejerce presión hasta su rotura individual. El valor final de resistencia se toma como la media de un mínimo de 20 medidas de la fuerza ejercida hasta su rotura, expresada en Newtons.
- Difracción de rayos X (XRD): El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. La imagen creada por la difracción de rayos X está formada por puntos que constituyen el llamado patrón de difracción. La identificación de especies a

partir de su patrón de difracción se basa en la posición de las líneas (en términos del ángulo de difracción θ o 2θ) y de sus intensidades. Esta técnica también permite realizar un análisis cuantitativo siempre que se mantengan constantes el resto de variables que influyen en el fenómeno, ya que la intensidad de las líneas es función de la cantidad del elemento constituyente. Se pueden tomar las líneas de difracción más intensas de los componentes y comparar con estándares. Sin embargo, para conseguir resultados precisos es necesario que exista más de un 5% de la sustancia constituyente considerada en la muestra sólida. La anchura de los picos está relacionada con la perfección del cristal y su tamaño. A medida que crece el tamaño medio de los cristales, disminuye la extensión angular del pico. Para determinar las fases cristalinas presentes en los transportadores de oxígeno basados en níquel y preparados en este trabajo se utilizó un difractómetro de polvo cristalino *Bruker D8 Advance Series 2*, dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo.

En la Tabla 3.1 se muestran las principales características de los transportadores de oxígeno determinadas mediante las técnicas de caracterización mostradas anteriormente. Además, en las Figura 3.3 y 3.4 se muestran los espectros determinados por *XRD* para los diferentes soportes y los dos transportadores de oxígeno respectivamente. Se puede observar como la presencia diferenciada de las fases NiO y NiOAl_2O_4 solo se aprecia en el transportador $\text{NiO18-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En cambio, en el transportador de oxígeno $\text{NiO21-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sólo se observa la presencia de la espinela NiAl_2O_4 . Esta diferencia en la composición de los sólidos, tal y como demostró Dueso y col. [127], condujo a importantes diferencias en sus reactividades con CH_4 como combustible, lo que hace esperar también un comportamiento diferente para el caso de combustibles líquidos. Asimismo, en la Tabla 3.1 se puede observar que los transportadores soportados sobre la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ poseen una mayor densidad y resistencia mecánica a la rotura que los transportadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Del mismo modo estos últimos tienen una superficie específica mucho mayor con un porcentaje de porosidad similar para los dos transportadores. Esto es debido al soporte utilizado en cada uno de ellos, ya que en el proceso de calcinación para obtener la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aumenta el tamaño de poro lo que disminuye drásticamente la superficie específica *BET* del material.

Tabla 3.1.- Principales características físico-químicas de los transportadores de oxígeno frescos.

		NiO21- γ Al ₂ O ₃	NiO18- α Al ₂ O ₃
Tamaño de partícula	μm	100-300	100-300
Fase activa	%	21.0	18.3
Capacidad de transporte de oxígeno, R _{OC}	%	4.4	3.9
Porosidad	%	50.7	42.5
Densidad aparente	kg/m ³	1700	2500
Superficie específica BET	m ² /g	83.4	7.0
Resistencia mecánica	N	2.6	4.1
Fases cristalinas, XRD		γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO

**Figura 3.3.-** Espectros XRD de los diferentes soportes, γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃.

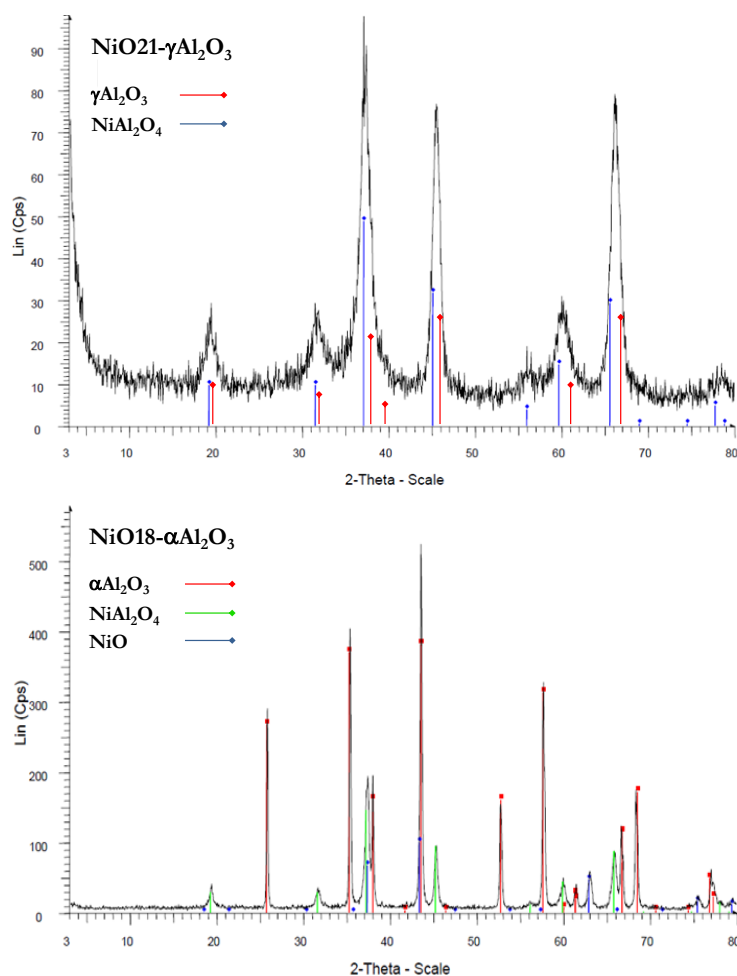


Figura 3.4.- Espectros *XRD* de los diferentes transportadores de oxígeno, NiO21- γ -Al₂O₃ y NiO18- α -Al₂O₃.

3.3. Análisis termogravimétrico

Una vez realizada la caracterización físico-química de los transportadores de oxígeno se analizó su reactividad con EtOH, tanto en la reacción de reducción con el combustible como en la de oxidación. Esta reactividad se determinó por análisis termogravimétrico (en inglés, *Thermogravimetric analysis*, *TGA*), el cual se basa en la medición de la variación del peso con respecto al tiempo a una determinada temperatura y en presencia de una concentración determinada de EtOH. Este estudio se realizó únicamente con EtOH debido a que es el único combustible seleccionado que se puede vaporizar y alimentar a la termobalanza con facilidad.

3.3.1. Descripción del equipo

El equipo experimental utilizado para el análisis de la reactividad consta principalmente de un sistema de alimentación de gases, una termobalanza *CI Electronics* y un sistema de recogida de

datos. La termobalanza consta fundamentalmente de una microbalanza, un reactor de cuarzo, un horno eléctrico donde está situado el reactor y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno. El EtOH líquido se introdujo a través de un depósito calefactado con el objetivo de controlar el flujo de vapor al reactor de cuarzo, ver Figura 3.5.

La muestra de sólido se coloca en una cestilla suspendida de un brazo de la termobalanza y se sitúa en la parte inferior del tubo de reacción. La cestilla utilizada tiene 8 mm de altura, 14 mm de diámetro y está construida con una malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la difusión externa alrededor al sólido.

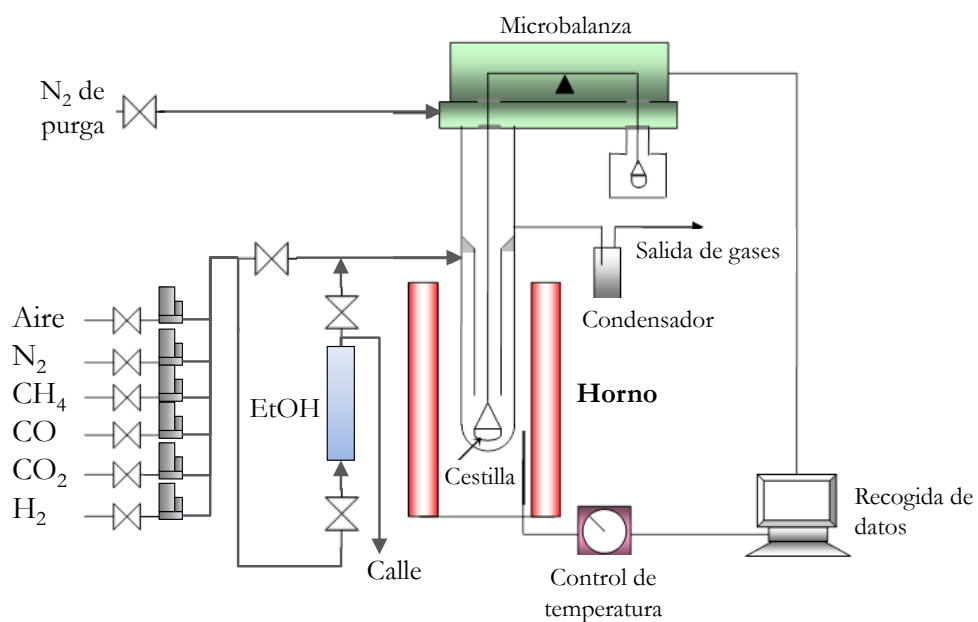


Figura 3.5.- Esquema y fotografía de la instalación del sistema termogravimétrico.

El horno puede operar a temperaturas hasta 1000 °C. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de temperatura, que permite medir y controlar la velocidad de calentamiento del mismo y, por tanto, de la muestra. En su interior se aloja el tubo de cuarzo o reactor, el cual está formado por dos tubos concéntricos de 10 y 24 mm de diámetro interno. El gas se inyecta por la parte superior y va descendiendo por la sección anular entre los dos tubos hasta llegar a la cestilla con la muestra. En este recorrido el gas se calienta hasta alcanzar la temperatura del horno. Una vez el gas llega a la cestilla donde se encuentra el transportador de oxígeno, reacciona y abandona la zona de reacción por el interior del tubo de diámetro más pequeño. Para evitar que el mecanismo interno de la microbalanza quedara expuesto a los gases de reacción y prevenir la corrosión en las partes electrónicas, se introduce por la cabeza de la termobalanza un flujo constante de nitrógeno (9 L_N/h) para evitar que los gases provenientes de la zona de reacción lleguen a la microbalanza.

La termobalanza está conectada a un ordenador que registra continuamente la temperatura, el peso de la muestra y su variación con el tiempo mediante el programa *LabWeight 3.0*.

El EtOH se alimentó mediante arrastre con una corriente de N₂. La cantidad de EtOH alimentada se controló mediante la temperatura a la que se encuentra el depósito que contenía el EtOH. El volumen evaporado está directamente relacionado con la presión de vapor (P_v) a una temperatura dada y se calcula mediante la ecuación de Antoine:

$$P_v(\text{mmHg}) = \exp\left(A - \frac{B}{T(\text{K}) + C}\right) \quad (\text{e.3.1})$$

donde P_v es la presión de vapor (expresada en mm Hg) a una temperatura T (expresada en grados Kelvin). A, B y C son los coeficientes de Antoine para el líquido a evaporar. En el caso de EtOH estos coeficientes toman los valores:

$$A = 18.9119$$

$$B = 3803.98$$

$$C = -41.76.$$

3.3.2. Procedimiento

En los experimentos llevados a cabo en el análisis termogravimétrico se colocó un peso determinado de transportador de oxígeno en la cestilla. Dicho peso debe ser lo suficiente grande para que la termobalanza sea capaz de detectar la variación de peso que se produce en las reacciones de reducción y oxidación (siendo la sensibilidad del aparato de 0.05 mg). Por el

contrario, el peso utilizado debe ser el mínimo posible para evitar la resistencia al gas en la difusión interparticular, permitiendo que el sistema funcione como un reactor diferencial. El rango del peso aplicado en los experimentos vino dado por el cumplimiento de ambas condiciones y fue de ≈ 50 mg.

A continuación, la muestra se calentó en atmósfera de aire hasta la temperatura deseada. Seguidamente, se realizaron ciclos de reducción y oxidación de forma consecutiva. Para evitar la mezcla de gases entre ambos procesos (EtOH en la reducción y Aire en la oxidación) se alimentó nitrógeno durante dos minutos después de los procesos de reducción y oxidación. Para comparar los diferentes transportadores de oxígeno se utilizaron los resultados del primer ciclo. Si se aumenta el número de ciclos redox, se puede ver afectada la distribución del óxido de Ni y aluminatos en el transportador y, por tanto, los resultados del análisis termogravimétrico.

La utilización de EtOH en la termobalanza puede conllevar problemas en los análisis de resultados debidos a la posible deposición de carbono. Por lo tanto, en primer lugar se determinó la concentración máxima de EtOH que puede utilizarse sin que la deposición de carbono interfiera en la medida. La deposición de carbono implica un aumento de peso lo que impide conocer el grado de reducción del material.

La concentración máxima de etanol que no produjo interferencias apreciables fue del 10 %. A partir de dicha concentración se realizaron ciclos de reducción-oxidación disminuyéndola de forma constante. La oxidación se realizó con aire a 900 °C. El caudal total de gas utilizado en todos los experimentos fue de 25 L_N/h con objeto de evitar resistencia a la difusión externa del gas.

3.3.3. Tratamiento de datos

Como ya se ha comentado los datos obtenidos son la variación de peso de la muestra y la temperatura en el interior del reactor de cuarzo, registrados como mínimo cada segundo.

En todos los casos, durante la reducción del transportador se observó una disminución del peso de la muestra, debido a la reacción del oxígeno del sólido con el EtOH. En la oxidación, la muestra se regeneró alcanzando su estado inicial y, por consiguiente, aumentando su peso debido a la recuperación de la cantidad de oxígeno perdida en el proceso de reducción.

Con los datos de variación de peso del sólido en función del tiempo de reacción durante los ciclos de reducción y oxidación se obtiene la conversión de los transportadores de oxígeno en los dos procesos diferentes mediante las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$\text{Para la reducción: } X_r = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (e.3.2)$$

$$\text{Para la oxidación: } X_o = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (e.3.3)$$

donde X_r y X_o representan las conversiones de reducción y oxidación respectivamente, m_{ox} es la masa del sólido completamente oxidado, m es la masa de muestra en cada momento y m_{red} es la masa del transportador completamente reducido.

3.4. Reactor de lecho fluidizado discontinuo

Debido a que únicamente se pudieron realizar análisis termogravimétricos con EtOH y a bajas concentraciones, se realizaron tests en un lecho fluidizado discontinuo para evaluar el comportamiento de los transportadores sólidos de oxígeno así como estudiar la distribución de productos obtenida con los diferentes combustibles líquidos utilizados en este trabajo.

3.4.1. Descripción del equipo

Las Figura 3.6 y 3.7 muestran el esquema de las dos instalaciones utilizadas para realizar los experimentos en lecho fluidizado discontinuo. Ambas instalaciones están constituidas principalmente por un sistema de alimentación del combustible líquido, un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, dos filtros en caliente para recoger los sólidos finos elutriados y un sistema de análisis de gases. El sistema de alimentación de gases de esta unidad está formado por distintos medidores-controladores de flujo másico (*MFC*).

La primera de ellas, ver Figura 3.6, se utilizó para los experimentos con EtOH como combustible. El sistema de alimentación de combustibles líquidos consta de una bomba peristáltica que proporcionó el caudal deseado de la mezcla líquida a introducir y un evaporador que suministró el calor necesario para evaporar el combustible y poder inyectarlo en forma gaseosa al reactor.

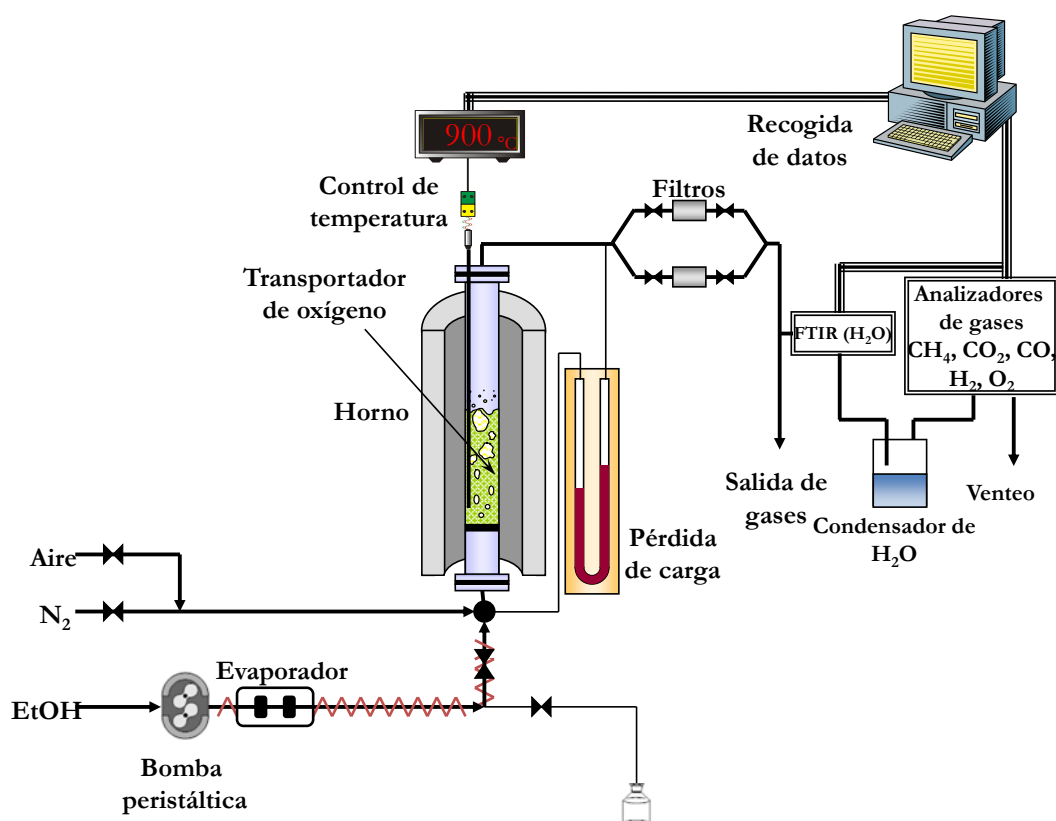


Figura 3.6.- Esquema del reactor de lecho fluidizado discontinuo y del sistema de alimentación de EtOH

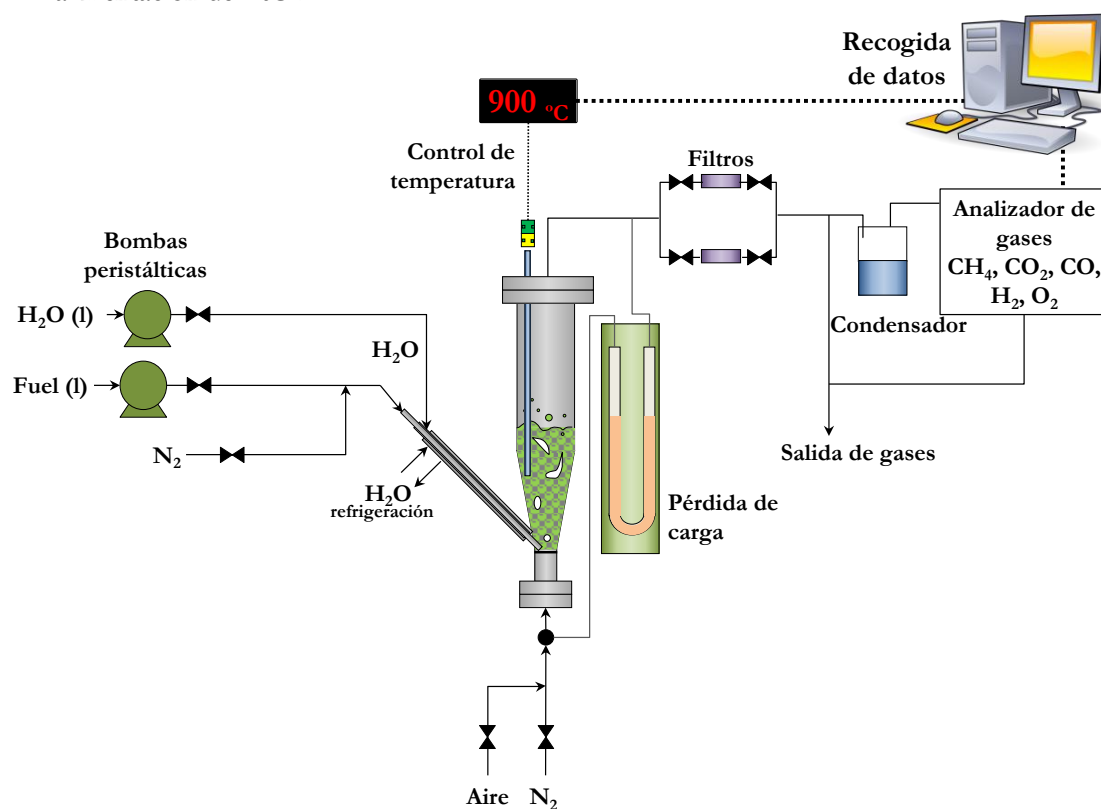


Figura 3.7.- Esquema del reactor de lecho fluidizado discontinuo y del sistema de alimentación de líquidos para hidrocarburos viscosos.

Tras la evaporación, la línea de alimentación al reactor estaba calefactada para evitar la condensación del combustible. En el caso de alimentar vapor al sistema se preparó la mezcla deseada agua-etanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) en un recipiente, debido a la buena solubilidad entre ambos compuestos, siendo ésta la mezcla que luego se inyectó al lecho fluidizado. Este lecho tenía unas dimensiones de 5.4 cm de ϕ y 80 cm de altura.

En base a problemas que se pueden generar por descomposición térmica en el propio evaporador al utilizar hidrocarburos más pesados se diseñó un sistema de alimentación y lecho fluidizado específicos para estos combustibles, ver Figura 3.7.

En el caso de evaluar el comportamiento de diésel comercial, se alimentaron por separado el agua y el diésel mediante el sistema de inyección detallado en la Figura 3.8. El líquido se alimentó junto con N_2 , en un tubo de 1/8" hasta la base del lecho. Dicho tubo se encuentra en el interior de un tubo de 1/4" en el cual se alimentó N_2 o H_2O al reactor. Todo ello está rodeado por una camisa de agua líquida de refrigeración que evita que aumente rápidamente la temperatura cerca del reactor que se encuentra a elevada temperatura, y así evitar la pirolisis del combustible y la formación de carbono en el tubo de inyección. Para evitar el taponamiento del tubo por el propio transportador de oxígeno existente en el lecho fluidizado, el tubo de entrada y el sistema de inyección se dispuso con un ángulo de 45° con respecto al reactor.

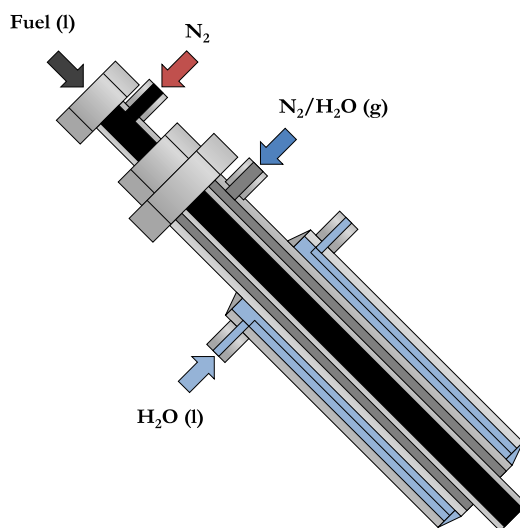


Figura 3.8.-Esquema del sistema de inyección del combustible líquido al reactor de lecho fluidizado discontinuo.

Asimismo, el reactor de lecho fluidizado se modificó, pasando a tener una forma cónica con un diámetro interno inferior de 2.6 cm, superior de 7 cm y 15 cm de altura, ver Figura 3.7. Este diseño se realizó para evitar la elutriación del sólido al aumentar la velocidad del gas en el interior del reactor debido a la expansión que se produce por la evaporación y reacción del combustible líquido al entrar en el lecho.

En los dos reactores la placa distribuidora se encuentra a una altura de 30 cm, dejando la zona inferior para el precalentamiento de los gases que se alimentan al reactor. Para determinar el estado de fluidización del material, se determinó la pérdida de carga del lecho fluidizado mediante un manómetro de agua.

El sistema de análisis de gases mide en continuo la composición del gas de salida del reactor. En primer lugar, se analizó el contenido en agua en un analizador *FTIR Gasmeter CX-4000*. A continuación, se condensó el agua y se midieron las concentraciones de los gases de salida (CO , CO_2 y CH_4) en un analizador infrarrojo no dispersivo *Maibak S710/UNOR*, la concentración de H_2 en un analizador con un detector de conductividad térmica *TCD Maibak S710/THERMOR* y la concentración de O_2 durante la etapa de oxidación en un analizador con detector paramagnético *Siemens Oxymat 5E*.

Para el caso de diésel, se utilizó un cromatógrafo de gases *Clarus 580* con columnas modelo *Arnel 4016 PPC* y *Haye Sep*, conectado en línea con la salida del reactor para determinar hidrocarburos ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_5$) que se pudieron formar por descomposición térmica del combustible y que no reaccionaron con el transportador.

3.4.2. Procedimiento

En los test se utilizaron cargas de 300 g de transportador de oxígeno con un tamaño de partícula entre +100-300 μm . La velocidad superficial del gas alimentado se fijó en 0.1 m/s durante todos los ciclos redox. Cada uno de los ciclos realizados se compuso de una etapa de reducción del sólido y otra de oxidación. Cada uno de estos procesos debe ser seguido de una purga con nitrógeno para eliminar cualquier resto de gases del proceso previo.

Durante la etapa de reducción, se alimentó la composición deseada de EtOH (15%vol.) o diésel (2%vol.) junto con N_2 para asegurar la correcta fluidización del sistema. En los experimentos realizados con diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$, se substituyó parte del nitrógeno por H_2O vapor para conseguir la misma velocidad de fluidización en todos los experimentos. Por otra parte, en la etapa de oxidación se utilizó aire durante un periodo de

15 minutos, asegurando la completa oxidación del transportador de oxígeno. Las purgas con N_2 entre ambas etapas tenían una duración de 5 minutos.

3.4.3. Tratamiento de datos

Las concentraciones de los diferentes gases a la salida del reactor de lecho fluidizado discontinuo se analizaron y recogieron de forma continua, tal como se ha mostrado anteriormente. Estos datos permiten determinar la conversión del transportador de oxígeno y el flujo molar a la salida del reactor en cada proceso en función del tiempo mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5 para el proceso de reducción y, 3.6 y 3.7 para el proceso de oxidación respectivamente, con una conversión completa del combustible. Asimismo, los hidrocarburos intermedios que se pueden producir como compuestos intermedios en la reacción, C2-C5, se consideraron despreciables.

Reducción:

$$X_{S,red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_s}{n_0 P_{total}} \left(2P_{CO_2,s} + P_{CO,s} + P_{H_2O,s} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{H_2O,e} - \frac{Q_e}{Q_s} P_{Fuel,e} \right) dt \quad (e.3.4)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{1 - P_{CH_4,s} - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{H_2,s} - P_{H_2O,s} - P_{Fuel,s}} \right) \quad (e.3.5)$$

Oxidación:

$$X_{S,oxi} = \int_{t_0}^{t_{oxi}} \frac{2Q_s}{n_0 P_{total}} \left(\frac{Q_e}{Q_s} P_{O_2,e} - \frac{1}{2} P_{CO,s} - P_{O_2,s} - P_{CO_2,s} \right) dt \quad (e.3.6)$$

$$Q_s = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{P_{N_2,s}} \right) = Q_e \left(\frac{P_{N_2,e}}{1 - P_{CO_2,s} - P_{CO,s} - P_{O_2,s}} \right) \quad (e.3.7)$$

donde el término X_s es la conversión del transportador de oxígeno, t es el tiempo de reacción, Q_e y Q_s son los flujos molares de gas a la entrada y salida del reactor respectivamente, n_0 son los moles de oxígeno que posee el transportador de oxígeno, P_{total} es la presión total y $P_{i,e}$ y $P_{i,s}$ son las presiones parciales del gas i a la entrada y salida del reactor respectivamente.

Además, la deposición de carbono se ha evaluado como el porcentaje de moles de CO y CO_2 formados durante el periodo de oxidación con respecto a los moles de C totales alimentados, según la ecuación 3.8, siendo t_{carb} el tiempo en el que el CO y CO_2 son detectados en la etapa de oxidación. Estos productos aparecen, durante el periodo de oxidación, por la reacción del

oxígeno del aire con el carbono formado durante el periodo de reducción procedente de la descomposición del combustible.

$$C = \frac{\int_{t_0}^{t_{carb}} \frac{Q_s}{P_{total}} (P_{CO,s} + P_{CO_2,s}) dt}{\int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_s}{P_{total}} (P_{Fuel,e}) dt} \cdot 100 \quad (e.3.8)$$

3.5. Operación de planta en continuo (1 kWt)

En base a todos los procesos explicados previamente se puede conocer el comportamiento de los transportadores de oxígeno, con respecto a la selectividad, velocidad de atrición, aglomeración y fluidización. Sin embargo, en un proceso en continuo las condiciones son diferentes debido a la influencia de velocidad de circulación entre reactores y, en consecuencia, a la existencia de diferentes tiempos de residencia, que afectan a la reactividad de los transportadores de oxígeno con el combustible.

Por ello, se diseñó y construyó una instalación de 1 kWt en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) para evaluar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en un proceso CLR con circulación continua de sólidos entre dos lechos fluidizados interconectados, a la que alimentaron los tres combustibles líquidos utilizados en este estudio: EtOH, diésel y aceite mineral.

3.5.1. Descripción de la planta piloto CLR

La planta piloto de reformado para la utilización de combustibles líquidos, denominada ICB-CSIC-liq1, consta de dos reactores de lecho fluidizado, el reactor de reducción (1) y el reactor de oxidación (3), interconectados mediante un reactor de cierre o loop-seal (2), un riser (4) para el transporte de los sólidos al reactor de reducción, un ciclón (5) y dos válvulas de sólidos para medir (6) y controlar (7) la circulación de sólidos que entran al reactor de reducción. Los líquidos combustibles se alimentan al reactor de reducción mediante bombas peristálticas (9) a través de la placa distribuidora tras pasar por el evaporador (10). Este evaporador garantiza la inyección del líquido alimentado en forma de vapor y que permite, junto con N₂ alimentado, la fluidización del sólido en el RR. La Figura 3.9 muestra un esquema de la planta y la Figura 3.10 varias fotografías de la instalación.

El reactor de reducción es un lecho fluidizado burbujeante de forma cónica (0.026 m d.i. en la parte inferior y 0.07 m d.i. en la superior, y una altura de 0.15 m) para permitir que la

expansión del gas producida durante el procesamiento del líquido combustible no produzca un aumento excesivo de la velocidad en el reactor y un arrastre de los sólidos fuera del mismo.

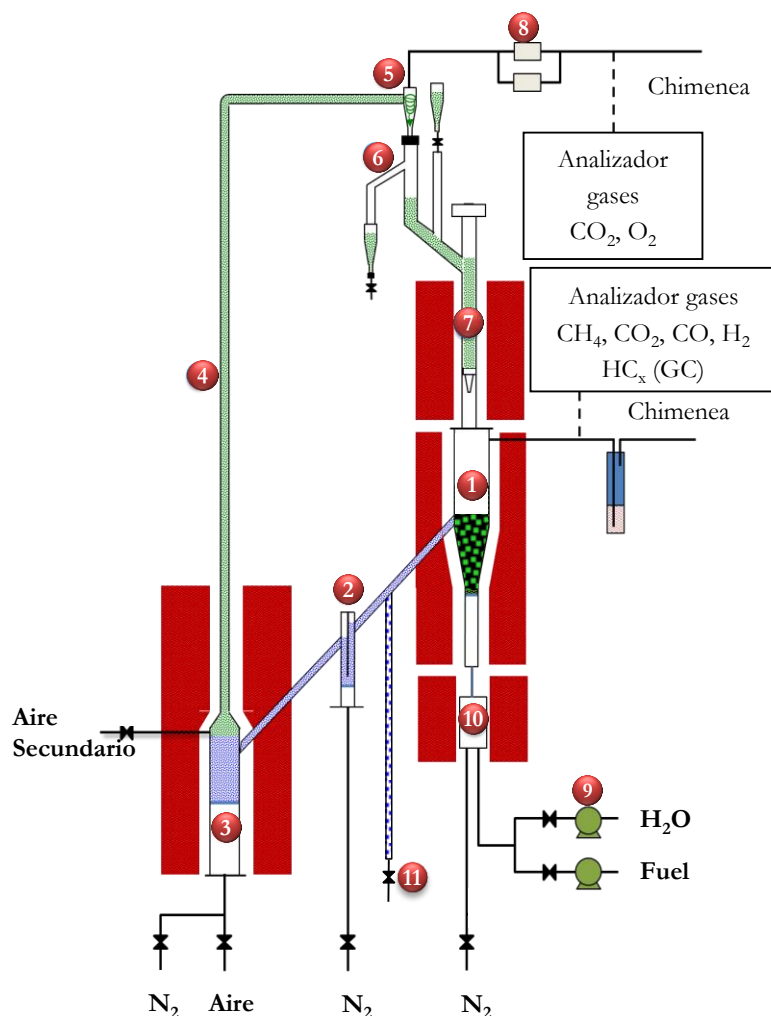


Figura 3.9.- Esquema de la planta piloto ICB-CSIC-liq1 para la utilización de combustibles líquidos.



Figura 3.10.- Fotografías de la planta piloto ICB-CSIC-liq1.

En este reactor se produce la reacción del transportador de oxígeno con el combustible para dar CO_2 y H_2O en el caso de procesos de combustión, o de producción de gas de síntesis si se opera en defecto de oxígeno. Los transportadores de oxígeno reducidos se transportan al reactor de oxidación a través de un reactor de cierre en forma de U (*Loop-seal*), para evitar la mezcla de los gases del reactor de reducción y oxidación. La oxidación del transportador de oxígeno se produce en el reactor de oxidación, que consiste en un lecho fluidizado burbujeante (0.05 m d.i., 0.15 m altura) y en el riser (0.026 m d.i., 1.8 m altura). Este diseño permite que el transportador de oxígeno tenga suficiente tiempo de residencia para alcanzar la oxidación completa del material durante su estancia en el reactor.

En la parte superior del reactor de oxidación se introduce aire secundario para ayudar al arrastre de los sólidos hacia el reactor de reducción. La corriente de gas, compuesta por N_2 y el O_2 sin reaccionar, pasa por un ciclón y un sistema de filtros (8) antes de ser enviados a la atmósfera. Los sólidos recogidos en el ciclón pasan a través de un sistema de válvulas para retornar finalmente por gravedad al reactor de reducción y comenzar así un nuevo ciclo. En el caso de que se produjeran finos por atrición, principalmente en el reactor de oxidación, se recogen en el sistema de filtros (8).

Una ventaja a destacar en el diseño de la planta piloto es la posibilidad de medir y controlar la circulación de sólidos en cualquier momento a través de las válvulas de sólidos (6) y (7), respectivamente. Además, el prototipo permite la recogida de muestras a la salida de los reactores en cualquier momento para una caracterización posterior. A través de las válvulas (6) y (11) se consigue obtener muestra de los reactores de oxidación y reducción, respectivamente.

La planta piloto tiene varios sistemas de medida y control. Los termopares y sensores de presión diferencial localizados en diferentes puntos de la instalación, permiten conocer las condiciones de operación durante la experimentación y la detección de problemas en la misma. Asimismo, existe un sistema para la alimentación de gases mediante una serie de medidores de flujo másico que permiten un control idóneo de las corrientes alimentadas a la planta piloto, y que son los siguientes:

- Reactor de oxidación. Existen dos medidores-controladores de aire tanto primario como secundario, y uno de N_2 para simular una recirculación de N_2 puro producido a la salida del reactor de oxidación, lo que permite controlar la concentración de oxígeno alimentado al reactor de oxidación.

- Reactor de cierre. Este reactor se fluidiza con N_2 que posteriormente saldrá al exterior junto con las corrientes gaseosas procedentes de los reactores de reducción y oxidación y que evita la mezcla de gases entre ambos reactores. Experiencias previas demuestran que el flujo de N_2 alimentado se divide aproximadamente en 40-60 % entre los diferentes reactores.
- Reactor de reducción. Normalmente se utiliza N_2 para fluidizar junto con el combustible.

Las composiciones gaseosas de las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación se determinan en continuo mediante una serie de analizadores de gases colocados en la línea de salida de los reactores. Normalmente los gases que deberían considerarse son los siguientes:

- En el reactor de oxidación, la concentración de O_2 da información sobre el oxígeno captado por el transportador de oxígeno y las concentraciones de CO y CO_2 sobre la posible deposición de carbono en el reactor de reducción.
- En el reactor de reducción, las concentraciones de CH_4 , CO , CO_2 , H_2 y C_2 - C_5 (en base seca) dan información sobre los productos de la reacción.

Para poder analizar los resultados se conectaron varios analizadores en línea y un cromatógrafo de gases a la salida de un baño frío para recogida de condensados. El CH_4 , CO y CO_2 se midieron utilizando un analizador infrarrojo no dispersivo *Siemens/Ultramat 23*, el H_2 se midió con un analizador de conductividad térmica *Maihake S710* y el O_2 mediante un analizador paramagnético *Siemens/Oxymat 5E*. El cromatógrafo de gases, *Clarus 580* con columnas modelo *Arnel 4016 PPC* y *Haye Sep*, se utilizó para detectar los hidrocarburos ligeros C_2 - C_5 que se pudieran formar durante el proceso por descomposición del combustible.

Todos los datos, tanto los procedentes de los analizadores como de los medidores de presión y temperatura se recogen en un ordenador, lo que permite el almacenamiento de todos los datos necesarios para su tratamiento como para el control de la planta piloto.

3.5.2. Metodologías de operación

Durante la operación en la planta en continuo se ha de evaluar el efecto de diferentes parámetros de operación, tales como la temperatura del RR, que afectará a la velocidad de reacción del transportador de oxígeno y a los productos finales obtenidos, la cantidad de agua inyectada al RR, o la velocidad de circulación del sólido entre los reactores, que afectará a la

cantidad de oxígeno que se transfiere entre el RO y el RR y modificará también el tiempo de residencia en los reactores.

A continuación se describe con más detalle la metodología utilizada durante la operación en la planta piloto. Inicialmente, se calientan ambos reactores aplicando un caudal de 150 L_N/h y de 80 L_N/h de N₂ en el RR y en el *loop-seal* respectivamente. Asimismo, en el RO, se utilizan unos caudales de aire primario y secundario de 700 y 400 L_N/h, respectivamente.

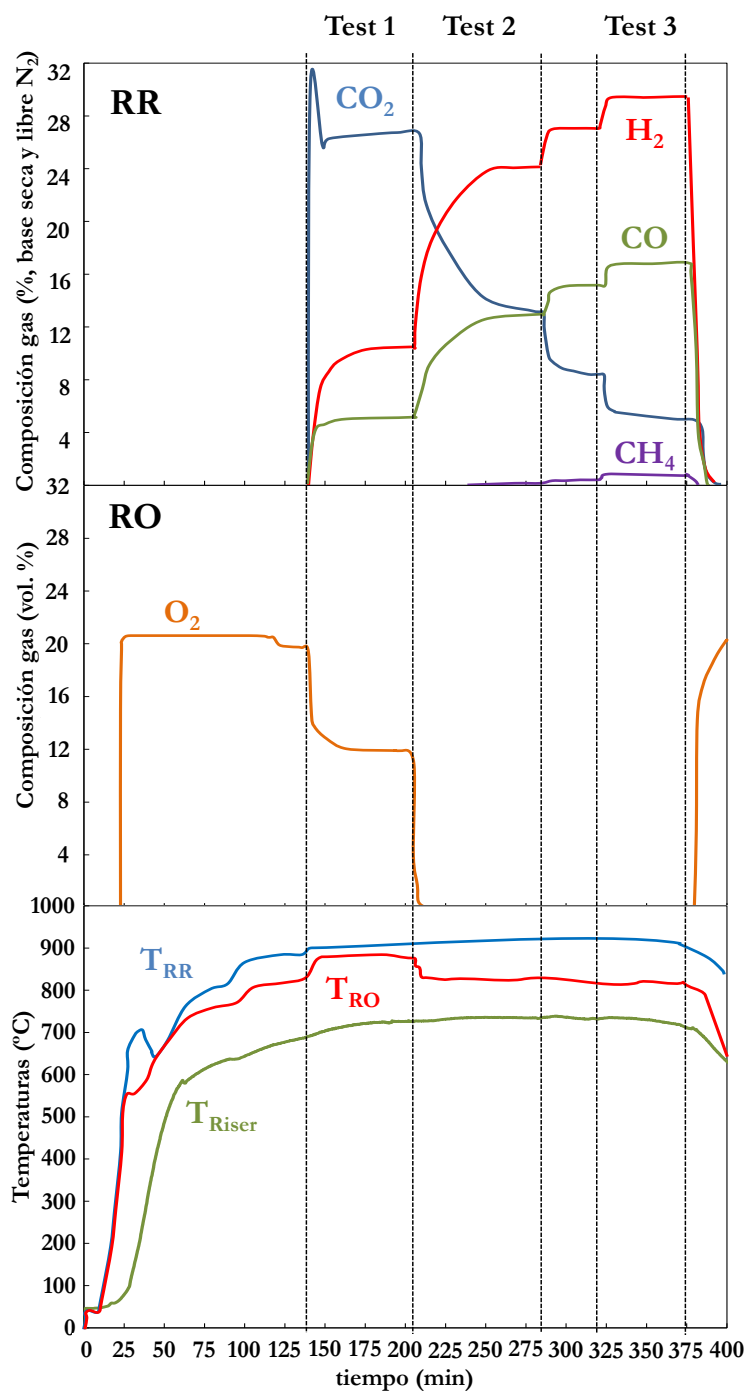


Figura 3.11.- Composición de gas y temperaturas en el RR y RO. Operación real mediante el control de cantidad de oxígeno en el RO.

Los reactores de reducción y oxidación se calientan hasta los 900-950 °C. Al inicio del calentamiento la temperatura en el riser no aumenta debido a que el flujo volumétrico en el RO no es suficiente para conseguir un flujo arrastrado. Al aumentar la temperatura, el sólido comienza a circular por el riser, atravesando el ciclón y llegando al RR. Dicha circulación se ve reflejada en un aumento repentino de temperatura en el interior del riser observándose una pendiente en la curva de evolución de la temperatura en función del tiempo similar a la curva de temperatura en el interior del RO. Una vez estabilizadas la circulación de sólidos y las temperaturas de operación deseadas es decir, cuando se alcanza el estado estacionario, se comienza el test que dura un mínimo de 45 minutos. El dato de concentraciones para posteriores cálculos se toma como el valor medio de las concentraciones obtenidas durante el estado estacionario en cada test.

En la Figura 3.11 se muestra a modo de ejemplo la composición de gas para diferentes experimentos en estado estacionario a la salida de los reactores de reducción y oxidación y las curvas de calentamiento durante la operación en continuo. Los inventarios totales de sólidos utilizados en toda la unidad son de ≈ 1.3 kg y ≈ 1.5 kg para los transportadores de oxígeno NiO21- γ Al₂O₃ y NiO18- α Al₂O₃, respectivamente, debido a la diferencia de densidades entre ambos sólidos. Esto equivale a ≈ 400 g y ≈ 600 g de cada uno de los sólidos en el RR. En un proceso CLR el parámetro principal es la relación molar entre el oxígeno transferido por el transportador de oxígeno al combustible por mol de combustible alimentado, O_{NiO}/fuel . El control del oxígeno utilizado para la producción de gas de síntesis puede realizarse de dos maneras diferentes:

- Controlando la velocidad de circulación del transportador de oxígeno entre los reactores de reducción y oxidación, F_s , ver Figura 3.12, y manteniendo constante el flujo de oxígeno alimentado al RO $F_{O_2} = \text{cte}$. Sin embargo, la operación en condiciones de reformado supone la circulación de bajos caudales de sólido que pueden producir inestabilidades en el sistema de lechos fluidizados interconectados.
- Controlando el flujo de oxígeno alimentado al reactor de oxidación mediante dilución con N_2 , $F_{O_2} = \text{cte}$, ver Figura 3.13, y manteniendo constante la velocidad de circulación de sólidos en el sistema, $F_s = \text{cte}$. Este método tiene importantes ventajas desde un punto de vista industrial ya que permite controlar de manera exacta el flujo de oxígeno transferido desde el reactor de oxidación al reactor de reducción. Además este método de operación permite obtener N₂ puro a la salida del reactor de oxidación, ver Figura 3.14.

En primer lugar, se realizaron varios experimentos mediante el primer método de control de la velocidad de circulación de sólido, manteniendo constante la cantidad de oxígeno alimentado la RO. Para ello se usaron los flujos de entrada de los gases de fluidización, aire primario igual a 700 L_N/h y aire secundario igual a 400 L_N/h en el reactor de oxidación, 80 L_N/h de N₂ en el *loop-seal* y un flujo total de 150 L_N/h en la entrada del RR, variando los caudales de combustible puro alimentados a la planta, lo que implica una variación en la potencia de la planta entre 300 y 700 Wt. La velocidad de circulación de sólidos, F_s , en el interior de la planta se varió entre 3 y 12 kg/h. Asimismo, se estudió cómo afectaban el resto de condiciones de operación, como temperatura y relación agua-combustible (H₂O/fuel) alimentada, en la composición del gas de síntesis.

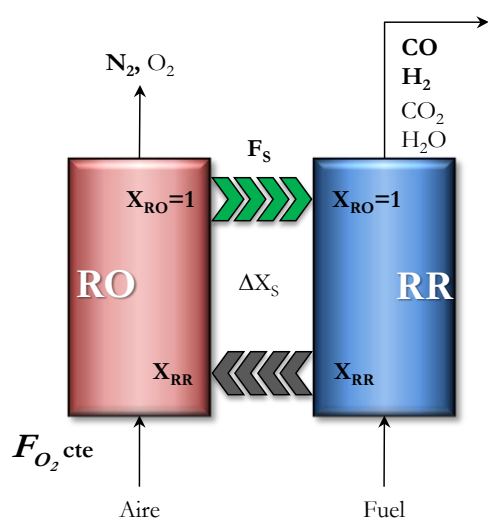


Figura 3.12.- Método de control de velocidad de circulación de sólidos (F_s).

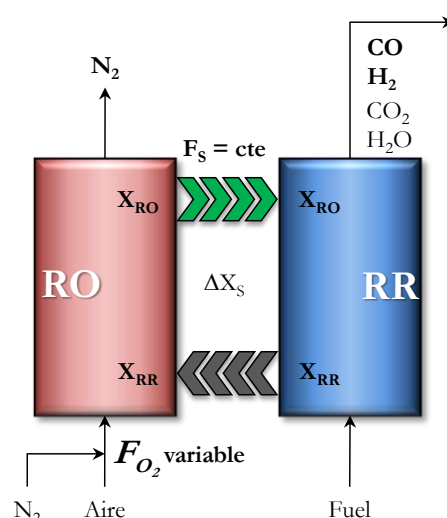


Figura 3.13.- Método de control de cantidad de oxígeno alimentado al RO.

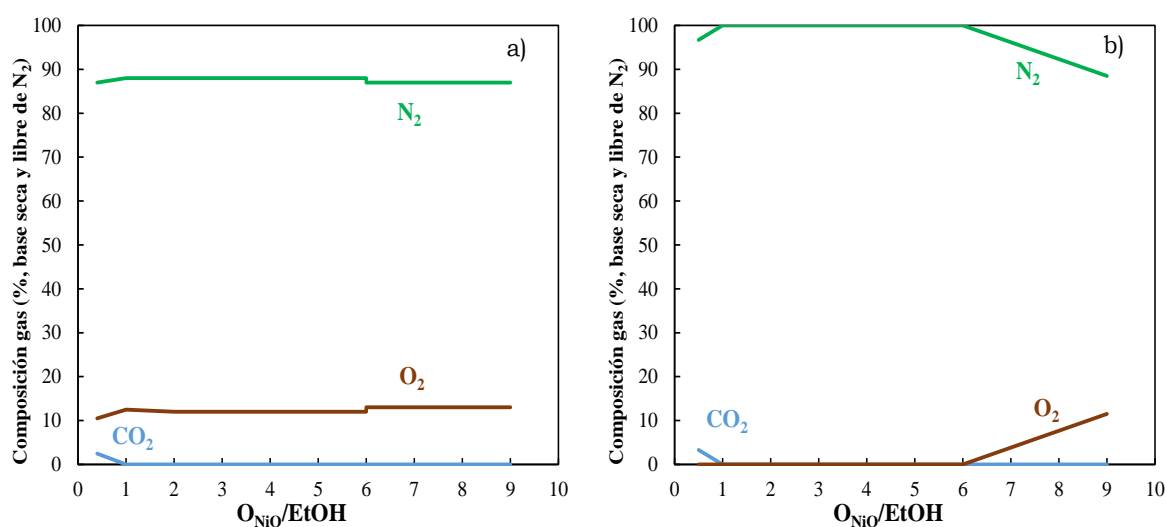


Figura 3.14.- Distribución de productos a la salida del RO en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$. H₂O/EtOH=0. a) método 1, b) método 2.

Posteriormente, se realizaron experimentos aplicando el segundo método de control de oxígeno transferido. Los flujos de gas fueron iguales que en el método anterior, a excepción de los flujos de aire en el RO los cuales se diluyeron con N_2 para variar la concentración de oxígeno a la entrada del RO aunque manteniendo un flujo total constante de 1100 L_N/h . El flujo de combustible se mantuvo constante en todos los casos. Al igual que en el caso anterior se analizó la influencia en el proceso de diferentes condiciones de operación.

En base al oxígeno transferido o reaccionado, en función del control utilizado en la operación en continuo, se obtiene una composición u otra a la salida del RO. En la Figura 3.14 se muestra, como ejemplo, la composición de gases obtenida a la salida del RO en función del parámetro $O_{NiO}/EtOH$ según el método de operación utilizado.

3.5.3. Tratamiento de datos

La planta piloto permite analizar el efecto de las condiciones de operación en el comportamiento de un determinado transportador de oxígeno durante su operación en continuo.

3.5.3.1. Control de la circulación de sólidos entre reactores, F_s

Cuando se operó **controlando la circulación de sólidos**, se definió la relación oxígeno transportado-combustible, ϕ , mediante la ecuación:

$$\phi = \frac{F_{NiO}}{b \cdot F_{fuel}} \quad (e.3.9)$$

donde F_{NiO} es el flujo molar de NiO que entra al reactor de reducción, b es el coeficiente estequiométrico de la reacción de oxidación completa del combustible con el transportador y F_{fuel} el flujo de combustible alimentado. Para modificar el valor del parámetro ϕ , se modifica la circulación de sólidos entre los dos lechos fluidizados interconectados mediante el sistema de control de circulación (No. 7 en la figura 3.9).

La eficacia de combustión para cada experimento se definió como la relación entre el oxígeno aportado por el transportador de oxígeno presente en los gases de salida del reactor de reducción y el oxígeno estequiométrico necesario para la combustión completa del combustible alimentado.

$$\eta_c = \frac{(2 \cdot x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_s \cdot F_s - x_{fuel} \cdot F_e}{(6 \cdot x_{EtOH})_e \cdot F_e} \cdot 100 \quad (e.3.10)$$

donde F_e y F_s son los caudales molares de gas a la entrada y a la salida y x_i la fracción molar del componente i en cada corriente. Un valor de $\phi=1$ representa el caudal molar estequiométrico de NiO necesario para oxidar completamente el combustible a CO_2 y H_2O . Cuando el valor de ϕ tome valores inferiores a 1 y, en consecuencia la eficacia de combustión valores cada vez menores, se estará trabajando en un proceso *CLR*.

3.5.3.2. Control de la cantidad de oxígeno alimentado al RO

Controlando el caudal de oxígeno alimentado al RO se puede operar con circulaciones de sólidos altas, siempre que el transportador de oxígeno posea una alta reactividad. Para el tratamiento de datos de los experimentos realizados en planta, se realizó un balance másico al oxígeno. Este balance queda definido en la ecuación siguiente:

$$O_{capturado,RO} = O_{transferido} = O_{usado,RR} \quad (e.3.11)$$

Los dos primeros términos de la igualdad de la ecuación 3.11 representan el balance de oxígeno en el RO calculada mediante la ecuación e.3.12. En base a esta igualdad, si no existe deposición de carbono, todo el oxígeno alimentado al RO reacciona con el transportador de oxígeno para ser transferido al RR.

$$F_{O_2,IN} \Delta X_{O_2} = \frac{F_s x_{NiO,RO}}{M_{NiO}} \Delta X_s \quad (e.3.12)$$

siendo F_s es la velocidad de circulación del sólido, M_{NiO} es el peso molecular de NiO y ΔX_{O_2} la conversión de oxígeno alimentado al RO, e igual a 1 en el caso de operar controlando el caudal de oxígeno a la entrada del reactor y definida como:

$$\Delta X_{O_2} = \frac{F_{O_2,IN} - F_{O_2,OUT} - F_{CO_2,OUT}}{F_{O_2,IN}} \quad (e.3.13)$$

donde $F_{O_2,IN}$ y $F_{O_2,OUT}$ son los flujos molares de oxígeno a la entrada y salida del reactor de oxidación, $F_{CO_2,OUT}$ es el flujo molar de CO_2 detectado a la salida del reactor RO como consecuencia de la reacción del oxígeno con el carbono formado en el RR.

Además, ΔX_s es la variación de conversión del transportador de oxígeno entre el RO y el RR definida como:

$$\Delta X_S = X_{RO} - X_{RR} \quad (e.3.14)$$

donde X_{RO} y X_{RR} son las conversiones del transportador de oxígeno a la salida de los reactores de oxidación y de reducción, respectivamente, y planteadas como:

$$X_{RO} = \frac{x_{NiO,RO} - x_{NiO,red}}{x_{NiO,ox} - x_{NiO,red}} \quad (e.3.15)$$

$$X_{RR} = \frac{x_{NiO,RR} - x_{NiO,red}}{x_{NiO,ox} - x_{NiO,red}} \quad (e.3.16)$$

donde $x_{NiO,OR}$ y $x_{NiO,RR}$ son las fracciones de NiO en el transportador a la salida de los reactores RO y RR respectivamente, y $x_{NiO,ox}$ y $x_{NiO,red}$ son las fracciones de NiO cuando el transportador de oxígeno está completamente oxidado o reducido, respectivamente.

Por otra parte, la segunda igualdad de la ecuación (e.3.11) indica que todo el oxígeno que es transferido por el transportador de oxígeno reacciona con el combustible en el RR, siendo reescrito mediante la ecuación:

$$\frac{F_S x_{NiO,ox}}{M_{NiO}} \Delta X_S = F_{fuel} \frac{O_{NiO}}{fuel} \quad (e.3.17)$$

donde, F_{fuel} es el flujo molar de combustible alimentado al RR y el factor $O_{NiO}/fuel$ represente la relación molar entre el oxígeno transferido por el transportador de oxígeno y el combustible alimentado, siendo éste uno de los parámetros principales a considerar en el proceso CLR.

Con etanol se utilizaron ambos métodos de control, mientras que para el reformado autotérmico de diésel y aceite mineral se controló únicamente el flujo de oxígeno alimentado al reactor de oxidación.

*Combustibles
renovables: Etanol*

4. Combustibles renovables:

Etanol

En este capítulo se presentan los resultados del proceso *CLR* con bioetanol como combustible. Inicialmente se determinó la reactividad de los transportadores de oxígeno basados en NiO con bioetanol. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en un reactor discontinuo de lecho fluidizado con el objetivo de determinar el comportamiento de los transportadores de oxígeno durante los procesos de reducción y oxidación. Finalmente se presentan los resultados que se han obtenido operando en continuo en la planta ICB-CSIC-liq1 de 1 kWt con el objetivo de determinar si es factible la operación en el proceso *CLR* con EtOH.

4.1. Reactividad de los transportadores de oxígeno

En el apartado 3.2 se ha mostrado el método de preparación de los transportadores de oxígeno utilizados en esta tesis, así como sus principales características físico-químicas. Ahora bien, es necesario evaluar su comportamiento durante la reacción con los combustibles líquidos. Para ello, se realizaron experimentos con EtOH en la termobalanza descrita en el apartado 3.3. En primer lugar, es necesario determinar aquellas condiciones que evitan la formación de carbono, ya que ésta afecta al peso de la muestra. Para ello se utilizaron diferentes concentraciones de EtOH a la entrada de la termobalanza. La Figura 4.1 muestra la variación de peso de transportador observada para diferentes concentraciones de EtOH entre el 2 y el 20 %. Como referencia se utilizó el valor de conversión $X=1$, que corresponde a la pérdida de peso (definida en tanto por ciento) que alcanza la muestra cuando se encuentra totalmente reducida.

Se observó que con una concentración de EtOH del 20 % en volumen la disminución de peso ocurre en los 5 primeros segundos, después de lo cual hay un aumento que llegó hasta un valor superior al inicial indicando una alta formación de carbono. En cambio si se utiliza un concentración de EtOH del 10 % en volumen la variación de peso ocurre durante, aproximadamente, 15 segundos a partir de los cuales se aprecia un pequeño incremento

debido a la formación de carbono. Esta tendencia a la formación de carbono disminuye a concentraciones menores de EtOH. Por lo tanto se concluyó que para la determinación de la reactividad de los transportadores de oxígeno era necesario utilizar concentraciones de EtOH inferiores al 10 % en volumen a la entrada. Una vez conocidas las condiciones posibles de operación se determinaron las reactividades de los transportadores de oxígeno utilizando diferentes concentraciones de EtOH y temperaturas de operación. Para ello, se realizaron varios ciclos de reducción con cinco concentraciones de EtOH (10 %, 8%, 6%, 4% y 2%) y oxidación con aire a 800 °C, 850 °C y 900 °C. Entre cada periodo de reducción y oxidación se purgó el reactor con N₂ durante dos minutos para evitar el contacto entre los gases alimentados.

La metodología utilizada en el análisis termogravimétrico (TGA) está convenientemente detallada en el apartado 3.3.2. En base a ella se realizaron tres ciclos reducción-oxidación para estabilizar el transportador de oxígeno, observándose una similitud en todos ellos. Por ello, y para evitar que la estructura y composición del transportador se viera afectada por el grado de conversión en los ciclos finales, se utilizó el primer ciclo en los cálculos de reactividad. Con los datos de variación de peso del sólido en función del tiempo de reacción se obtuvo la conversión de los transportadores de oxígeno mediante las ecuaciones e.3.2 y e.3.3, definidas en el apartado 3.3.3. En las Figura 4.2 y 4.3 se muestra la reactividad de los dos transportadores de oxígeno las diferentes concentraciones de EtOH utilizadas y a diferentes temperaturas.

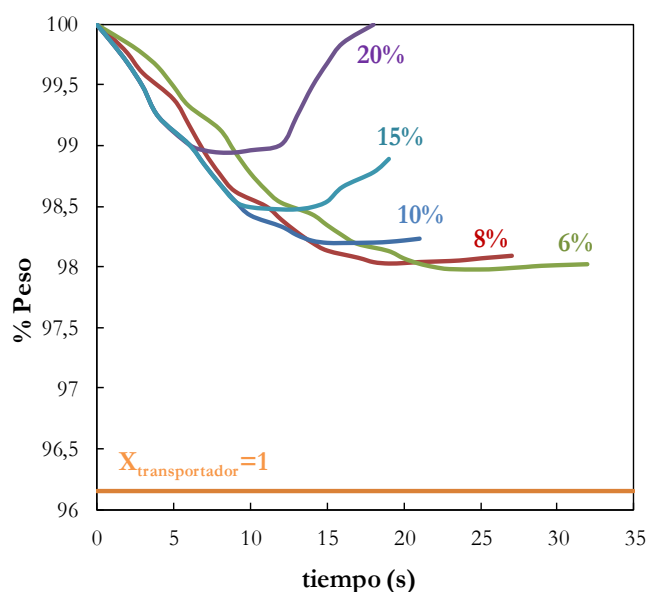


Figura 4.1.- Efecto de la alimentación de EtOH sobre la formación de carbono. T=900 °C, NiO18- α -Al₂O₃.

Se observan claras diferencias entre los dos transportadores sólidos de oxígeno. Para el caso del transportador $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ un aumento de la temperatura de 800 a 900 °C no implica un aumento significativo de la conversión de reducción. Sin embargo, en el caso del transportador $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se produce un aumento en dicha conversión al aumentar la temperatura de reducción. Dueso y col. [127] determinaron que la reactividad del transportador depende de la presencia de NiO y NiAl_2O_4 en el sólido. La relación entre ambos depende de la conversión alcanzada por el transportador en la etapa de reducción anterior. Referida a la variación de conversión del sólido el 80% del Ni reducido se oxida a NiO libre, mientras que el Ni restante se oxida a NiAl_2O_4 .

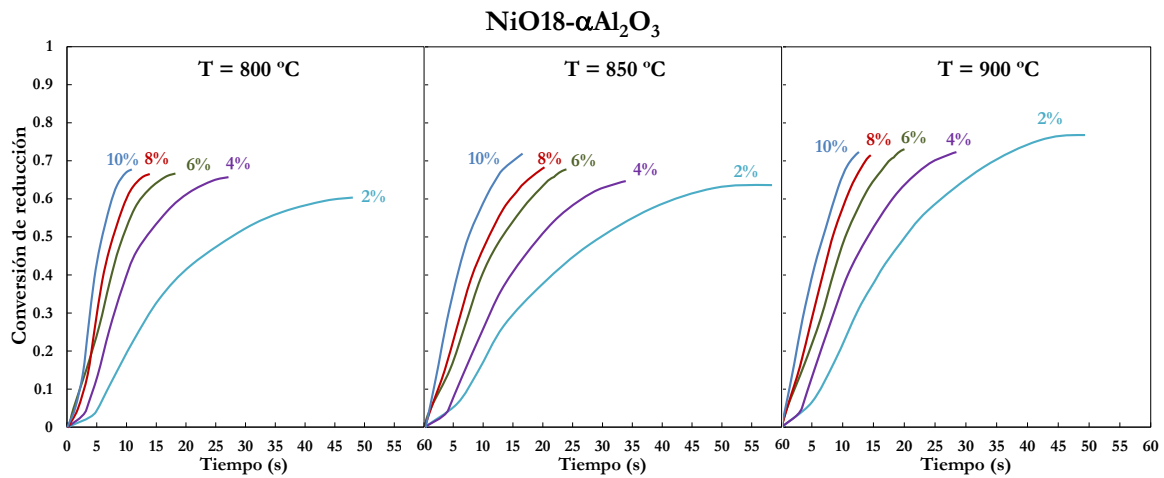


Figura 4.2.- Conversiones de reducción a diferentes temperaturas y concentraciones de EtOH .

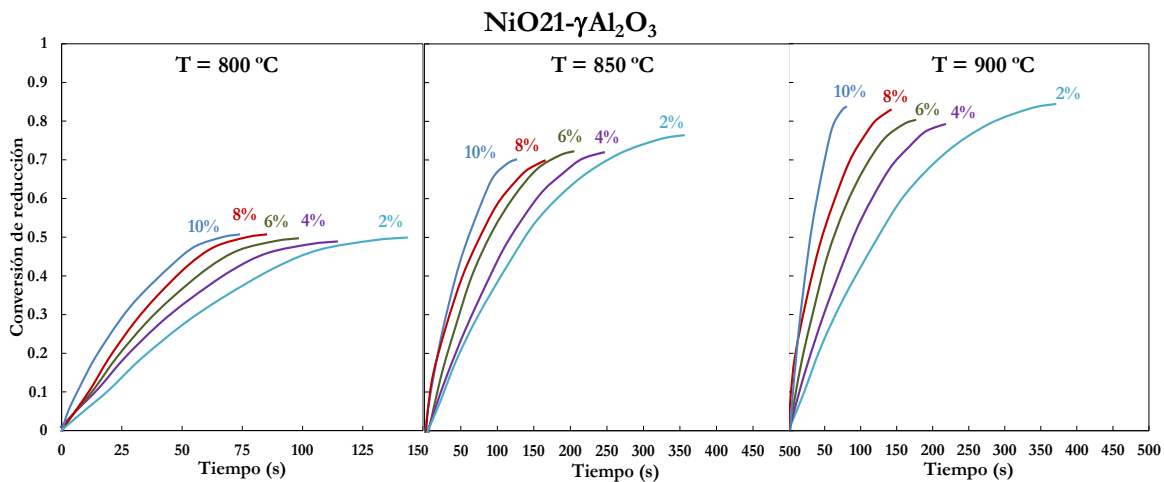


Figura 4.3.- Conversiones de reducción a diferentes temperatura y concentraciones de EtOH .

Además para el transportador $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, el tiempo de reducción es menor que en el caso del transportador $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la presencia de la fase NiO , la cual es más reactiva que el NiAl_2O_4 , tal como se ha indicado en el apartado 3.1.

En todos los casos salvo con EtOH al 2 % y $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ se observó al final de la fase de reducción un pequeño aumento en el peso del sólido en la termobalanza indicando la formación de carbono. Debido a ello, la concentración que evitó por completo la deposición de carbono en el análisis *TGA* y que mostró la conversión de reducción máxima posible del sólido fue inferior al 4% con el transportador de oxígeno $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. El hecho de tener que trabajar a concentraciones muy bajas de EtOH para evitar la formación de carbono no permite una evaluación correcta de la reactividad de los transportadores. Es por ello que se ha de realizar un estudio en lecho fluidizado discontinuo y observar la distribución de productos para cada uno de los transportadores sólidos de oxígeno.

4.2. Reactor de lecho fluidizado discontinuo

Para estudiar el comportamiento de los dos transportadores de oxígeno durante su operación en lecho fluidizado, ver la distribución de productos obtenidos durante los procesos de reducción y oxidación con cada uno de ellos y determinar las condiciones de operación que es necesario utilizar para evitar la deposición de carbono, se realizaron diferentes experimentos en el reactor de lecho fluidizado discontinuo.

4.2.1. Experimentos realizados

En este estudio del comportamiento de los transportadores de oxígeno basados en NiO se realizaron 36 experimentos en el reactor de lecho fluidizado discontinuo. Todas las condiciones experimentales se probaron en el reactor de lecho fluidizado como mínimo durante 3 ciclos completos de reducción-oxidación. Las variables de operación que se estudiaron fueron: el tipo de transportador de oxígeno, la temperatura de reducción del sólido, la relación molar agua-etanol, el tiempo de reducción y la tendencia a la deposición de carbono.

4.2.2. Efecto de las variables de operación

Como se ha comentado anteriormente en el apartado 3.2, se seleccionaron para este trabajo dos transportadores sólidos de oxígeno basados en NiO : $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Las Figura 4.4 y 4.5 muestran a modo de ejemplo la distribución de productos gaseosos

obtenida con cada material para un ciclo completo de reducción-oxidación trabajando a una temperatura de 850 °C, con una relación molar $H_2O/EtOH=0$ y durante un tiempo de reducción de 45 segundos.

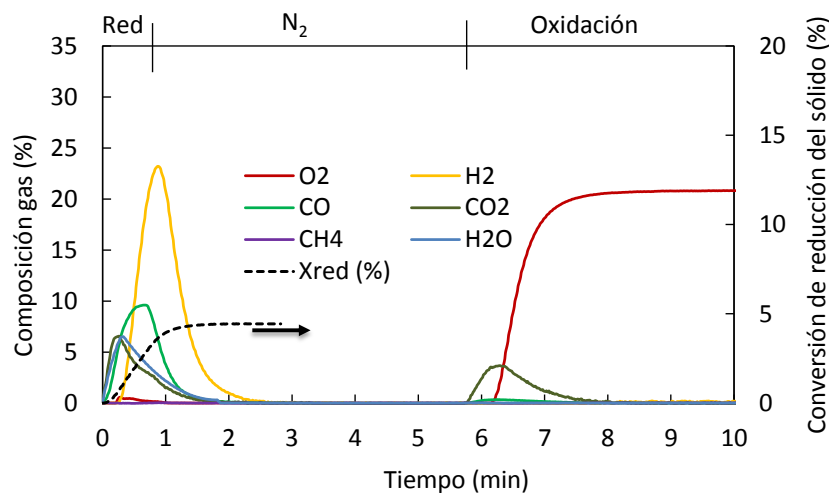


Figura 4.4.- Distribución de productos en fase gas en un ciclo de reducción-oxidación. NiO21-γAl₂O₃. T=850 °C, $H_2O/EtOH=0$, $t_{red}=45$ s.

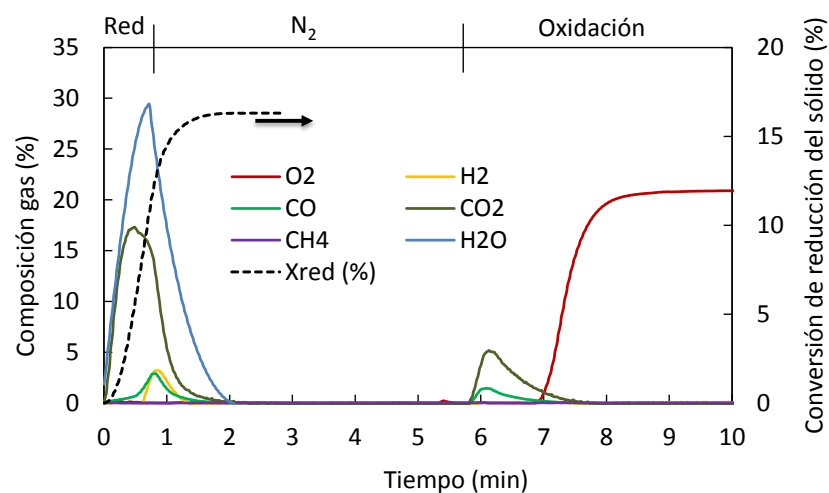


Figura 4.5.- Distribución de productos en fase gas en un ciclo de reducción-oxidación. NiO18-αAl₂O₃. T=850 °C, $H_2O/EtOH=0$, $t_{red}=45$ s.

Se pueden observar varias diferencias destacables entre los 2 materiales. Con el transportador de oxígeno soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo como productos durante la reducción una mezcla de CO , H_2 , CO_2 y H_2O tras la alimentación del EtOH al reactor. Después de unos pocos segundos, la distribución de productos se modificó pasando a ser los gases predominantes el CO y el H_2 . Este hecho permite afirmar que con el $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ la selectividad de las reacciones en el proceso de reducción está dirigida preferentemente a la formación de CO e H_2 . Por otro lado, cuando se trabaja con el $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, se obtuvo una mezcla mayoritaria de CO_2 y H_2O durante todo el proceso de reducción, lo que indicó que con este transportador de oxígeno se consigue una mejor combustión del combustible.

Para ambos transportadores de oxígeno, la conversión del EtOH fue completa, ya que el balance másico de carbono mostró que todo el carbono alimentado con el EtOH se convirtió en CO y CO_2 . Por tanto, se puede concluir que la totalidad del EtOH alimentado se transforma, bien mediante la reacción con el transportador de oxígeno, bien mediante las reacciones de descomposición térmica, las cuales en última instancia dan lugar a la deposición de carbono, el cual se quema produciendo CO_2 y CO durante el periodo de oxidación.

En las Figura 4.4 y 4.5 también se muestran las conversiones alcanzadas por el sólido durante el proceso. En estos experimentos los tiempos de reacción no podían ser elevados porque se observaba formación de carbono en el reactor. Se determinó que, la conversión de reducción del NiO alcanzada con el $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ es aproximadamente 3 veces mayor que la alcanzada en el $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, calculada en base a las ecuaciones e.3.4 y e.3.5 mostradas en el apartado 3.4.3. Este hecho se debe a que en el $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, el níquel está únicamente en forma de espinela, NiAl_2O_4 , como se indicó previamente en el apartado 3.2.2, la cual es mucho menos reactiva que el NiO libre [127, 128].

Esta tendencia se repitió para todas las condiciones experimentales estudiadas. Por tanto, se puede concluir que la selectividad de las reacciones de reducción es función de la cantidad de espinela que forma el Ni con el soporte utilizado en la preparación del transportador de oxígeno. Esta diferencia en los valores de conversión de los sólidos durante el periodo de reducción significa que será necesario un caudal de circulación de sólidos mayor para el transportador $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ que para $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ para obtener la misma composición de productos en un proceso de *Chemical-Looping* en continuo. Por otra parte, no se observaron cambios importantes excepto la presencia de NiO libre y la disminución de la superficie específica en el $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la Tabla 4.1 se muestra la caracterización de ambos transportadores de oxígeno antes y después de ser utilizados en el reactor de lecho fluidizado discontinuo.

Una vez vista la diferencia de operar con cada uno de los transportadores de oxígeno se evaluó el efecto de la relación molar agua-etanol ($H_2O/EtOH$), la temperatura de operación y el tiempo de reducción. Las Figura 4.6 y 4.7 muestran, para los dos transportadores de oxígeno utilizados, el efecto del agua y la temperatura en la distribución de productos. Se observa en todos los casos para el $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$ que para una temperatura dada si se aumenta la cantidad de agua alimentada se produce un aumento en la cantidad de hidrógeno debido a un mayor reformado del combustible y disminuye la cantidad de CO_2 en el proceso de oxidación, indicativo de que disminuye la cantidad de carbono depositado.

Con ambos transportadores de oxígeno se siguió observando una distribución de productos similar a los casos ya mostrados en las Figura 4.4 y 4.5. Asimismo, al aumentar la temperatura de reacción se pudieron observar diferencias en la distribución de productos, aumentando ligeramente la concentración de CO_2 y H_2O en todos los casos.

Tabla 4.1.- Principales características físico-químicas de los transportadores de oxígeno antes y después de la experimentación en lecho fluidizado discontinuo.

		NiO ₂₁ - γ Al ₂ O ₃		NiO ₁₈ - α Al ₂ O ₃	
		fresca	usada	fresca	usada
Tamaño de partícula	μm	100-300	100-300	100-300	100-300
Fase activa	%	21.0	21.0	18.3	18.3
R _{OC}	%	4.4	4.4	3.9	3.9
Porosidad	%	50.7	50.0	42.5	41.9
Densidad aparente	kg/m ³	1700	1800	2500	2500
Superficie específica	m ² /g	83.4	27.7	7.0	6.0
Resistencia mecánica	N	2.6	2.5	4.1	4.0
Fases cristalinas, XRD		γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO	α -Al ₂ O ₃ , NiAl ₂ O ₄ , NiO

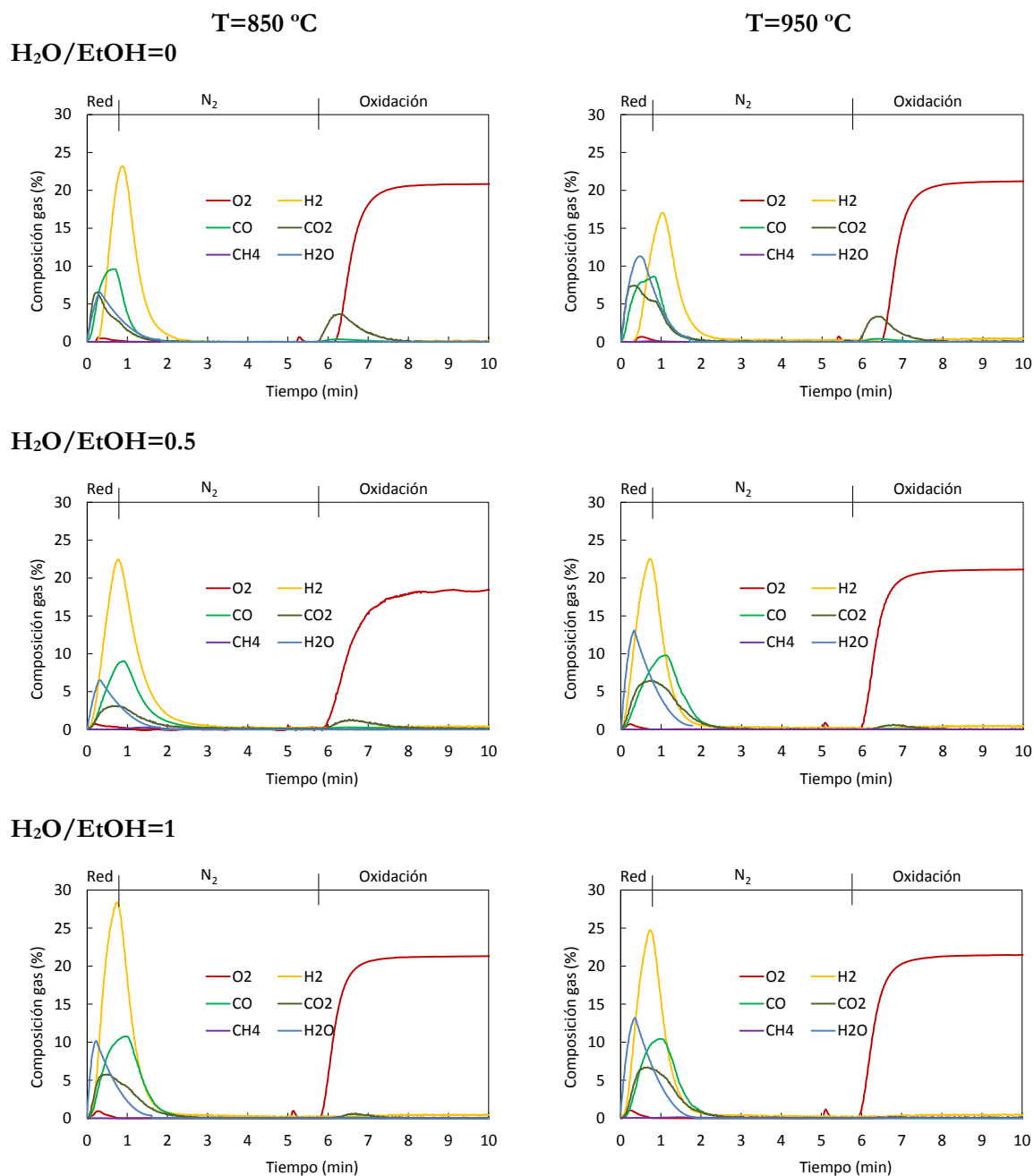


Figura 4.6.- Efecto de la relación molar H₂O/EtOH sobre la distribución de productos durante un ciclo de reducción-oxidación a dos temperaturas. NiO21- γ Al₂O₃, t_{red} =45 s.

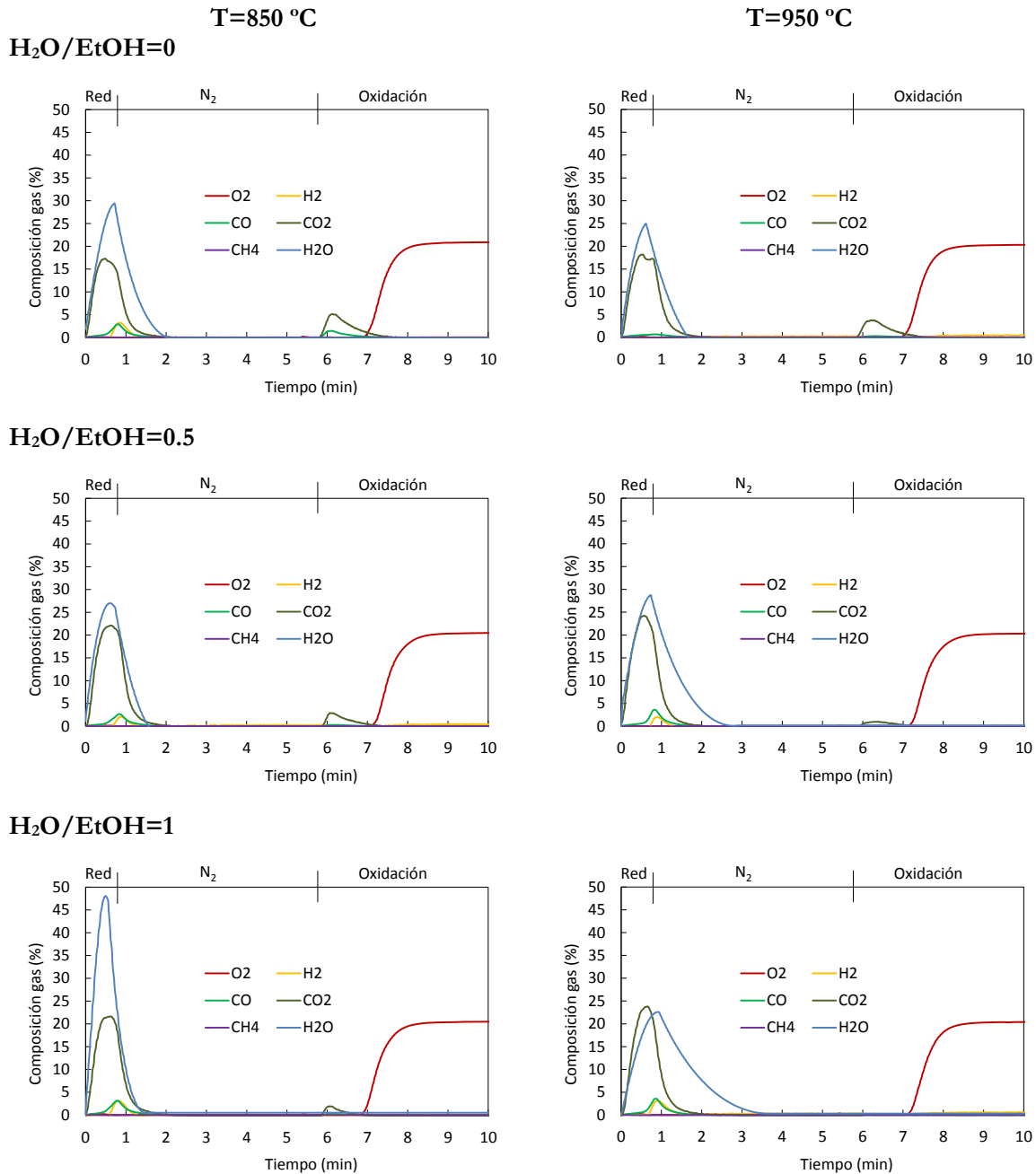


Figura 4.7.- Efecto de la relación molar $H_2O/EtOH$ sobre la distribución de productos durante un ciclo de reducción-oxidación a dos temperaturas. $NiO18-\alpha Al_2O_3$, $t_{red}=45$ s.

Una característica importante del proceso *CLR* es determinar aquellas condiciones de operación que permiten obtener un gas de síntesis adecuado sin formación de carbono. Para tener una idea más general del proceso de formación de carbono y el efecto de las variables de operación, en la Tabla 4.2 se indica el porcentaje de carbono formado en todos los experimentos llevados a cabo utilizando EtOH como combustible. En ella se puede observar que, en todos los casos, para un mismo transportador de oxígeno y una misma temperatura la cantidad de carbono depositado fue menor a medida que aumentó la relación molar

H₂O/EtOH alimentada. Asimismo, se observó que la tendencia a la formación de carbono con ambos transportadores de oxígeno, disminuyó al aumentar la temperatura de reacción. Esto pudo deberse a que al aumentar la temperatura aumentó la velocidad de gasificación con CO₂ y H₂O del posible carbono formado durante la descomposición del EtOH. Además, al aumentar la temperatura se vieron favorecidas las reacciones de oxidación evitando la descomposición térmica del combustible.

Finalmente, se determinó que las distribuciones de productos y las tendencias observadas fueron similares para todos los tiempos de reducción. Tal como cabía esperar, aumentaba la conversión de reducción de los transportadores de oxígeno al aumentar el tiempo de reacción.

Sin embargo, el mayor efecto del tiempo de reducción en un reactor de lecho fluidizado discontinuo es sobre la deposición de carbono. Se observó que, obviamente, la deposición de carbono aumentó al aumentar el tiempo de reducción en todas las condiciones de operación. Hay que tener en cuenta que el proceso global de deposición de carbono implica una competición entre la velocidad de formación de carbono y su velocidad de eliminación por gasificación.

Tabla 4.2.-Carbono depositado en los experimentos realizados en el reactor de lecho fluidizado discontinuo.

Transportador de oxígeno	Temperatura (°C)	H ₂ O/EtOH (mol/mol)	Tiempo de reducción (s)	Carbono (%)
NiO21-γAl ₂ O ₃	800	0	45 - 90	20.0 – 23.0
	850	0	45 - 90	16.0 – 22.8
	950	0	45 - 90	12.6 – 17.5
	800	0.5	45 - 90	8.1 – 10.4
	850	0.5	10-20-30-45-90	3.3-3.7-5.3-8.2-15.9
	950	0.5	45 - 90	2.5 – 4.1
	800	1	45 - 90	3.2 – 3.6
	850	1	45 - 90	1.9 – 3.0
	950	1	45 - 90	0.5 – 0.7
NiO18-αAl ₂ O ₃	850	0	45 - 90	18.2 - 26.3
	950	0	45 - 90	12.1 - 20.2
	850	0.5	10-20-30-45-90	2.5-5.3-5.8-6.9-8.4
	950	0.5	45 - 90	2.3 - 4.8
	850	1	45 - 90	3.0 – 3.2
	950	1	45 - 90	0.0 – 0.2

En base a los resultados obtenidos se ha de considerar que la formación de carbono puede ser un problema en el proceso *CLR*. De los transportadores de oxígeno seleccionados en este trabajo, el que presenta los resultados más prometedores es el $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a altas temperaturas y elevados tiempos de operación, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ acaba transformándose en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que significa que se han de seguir estudiando los dos transportadores sólidos de oxígeno en un proceso *CLR* en continuo utilizando la planta piloto.

Asimismo, hay que tener en cuenta que la extrapolación de los resultados obtenidos en lecho fluidizado discontinuo a su operación en un sistema de lechos fluidizados operando en continuo no es directa. En este último caso, existe un lecho compuesto por sólidos con diferentes edades en el mismo y cuyo tiempo de residencia dependerá del inventario de sólidos y de la velocidad de circulación de sólidos en el sistema lo que afectará a la distribución de productos.

4.3. Operación en continuo

Finalmente se realizó el estudio del proceso *CLR* en la planta piloto con los dos transportadores de oxígeno seleccionados para este trabajo utilizando EtOH como combustible.

4.3.1. Reacciones en el proceso *CLR*

Independientemente de cuál de los dos transportadores de oxígeno basados en Ni se utilice, las reacciones que ocurren en el proceso *CLR* en continuo son las mismas, aunque la velocidad a la que se producen puede ser diferente debido a la distinta reactividad de cada material. En la Tabla 4.3 se muestran las principales reacciones que se producen en el RR y en el RO.

Los productos gaseosos principales que se van a encontrar a la salida del RR son H_2O , CO_2 , CO , H_2 y CH_4 . Por otra parte, la corriente de salida del RO va a estar compuesta por N_2 y O_2 (y CO_2 en el caso de que se forme carbono en el RR).

En el RR se pueden producir, cuando la cantidad de oxígeno transferido sea igual o superior a la estequiométrica para combustión completa, las reacciones de oxidación completa del EtOH por parte del NiO, y/o de varios intermedios, para dar CO_2 y H_2O como productos finales (R.4.1-R.4.4).

Tabla 4.3.- Principales reacciones que tienen lugar en el proceso CLR utilizando EtOH y un transportador de oxígeno basado en NiO.

Reacciones en el Reactor de Reducción (RR)	$\Delta H_{900\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (kJ/mol)	
Oxidación completa:		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + 6 \text{NiO} \rightarrow 6 \text{Ni} + 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	36.5	(R.4.1)
$\text{CH}_4 + 4 \text{NiO} \rightarrow 4 \text{Ni} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	135.6	(R.4.2)
$\text{H}_2 + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	-14.3	(R.4.3)
$\text{CO} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$	-48.5	(R.4.4)
Oxidación parcial:		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	176.8	(R.4.5)
Reformado húmedo catalizado por Ni ⁰		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	191.4	(R.4.6)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$	123.3	(R.4.7)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	229.6	(R.4.8)
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	193.7	(R.4.9)
Reformado seco catalizado por Ni ⁰		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + \text{CO}_2 \rightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	226.1	(R.4.10)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	262.7	(R.4.11)
Rotura de cadenas de carbono [133]		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$	-11.9	(R.4.12)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	-24.4	(R.4.13)
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	88.1	(R.4.14)
Gasificación de Carbono		
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	135.8	(R.4.15)
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	172.8	(R.4.16)
Water-gas shift (WGS)		
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-34.2	(R.4.17)
Reacciones en el Reactor de Oxidación (RO):		
$\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (aire)} \rightarrow \text{NiO} \text{ (+ N}_2 \text{ + O}_2\text{)}$	-234.3	(R.4.18)
Combustión de Carbono		
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-392.7	(R.4.19)

Por otra parte, el gas de síntesis puede producirse vía oxidación parcial del combustible (R.4.5), vía reformado húmedo (R.4.6-R.4.9) o reformado seco (R.4.10, R.4.11), ambos catalizados por el Ni reducido. En cuanto a la deposición de carbono, de acuerdo con el estudio llevado a cabo por Fatsikostas y col. [133], se considera que se produce por descomposición del EtOH en presencia de alúmina y Ni en hidrocarburos más ligeros hasta obtener gas de síntesis y carbono (R.4.12-R.4.14). Dicho carbono puede ser gasificado en el RR en presencia de H_2O (R.4.15) o CO_2 a través de la reacción de Boudouard (R.4.16). Finalmente la reacción en donde el CO reacciona con el H_2O para dar CO_2 y H_2 , reacción water gas shift (*WGS*) (R.4.17), se produce siempre en mayor o menor medida, en función de las condiciones de operación, en el RR.

Asimismo, la reacción principal que se da en el RO es la regeneración del Ni reducido en el RR mediante su oxidación con el oxígeno del aire (R.4.18) obteniéndose nuevamente el NiO. Si se ha depositado carbono en el transportador de oxígeno, éste se transfiere al RO donde se produce su combustión (R.4.19) obteniéndose CO_2 a la salida del RO.

4.3.2. Operación mediante el control de la circulación de sólidos

En primer lugar, se realizaron los experimentos en continuo controlando la circulación de sólidos entre los reactores de lecho fluidizado interconectados. Para ello se utilizó el transportador de oxígeno $NiO_{18-\alpha}Al_2O_3$. Se utilizó este transportador de oxígeno, ya que mostró una menor deposición de carbono en los experimentos de lecho fluidizado discontinuo.

Cuando se opera controlando la circulación de sólidos la evaluación del proceso se realiza en base al oxígeno transportado entre reactores y teniendo como referencia los procesos de combustión. Asimismo, al operar en continuo, uno de los principales factores a considerar y que afectan a la distribución de productos obtenidos en el RR es el tiempo de residencia del transportador de oxígeno, el cual dependerá del inventario de sólidos en la planta piloto y de la velocidad de circulación de sólidos en el sistema.

La planta piloto permite analizar el efecto de las condiciones de operación en el comportamiento de un determinado transportador de oxígeno durante su operación en continuo, tanto en el proceso de combustión como en proceso de reformado en defecto de oxígeno. Para ello, se define la relación oxígeno transportado-combustible, ϕ , mediante la ecuación e.3.9. Tal y como se ha explicado en el apartado 3.5.3 para modificar el valor del

parámetro ϕ , se modifica el caudal de circulación de sólidos entre los dos lechos fluidizados interconectados mediante el sistema de control de circulación (No.(7) en la Figura 3.9).

Al modificar la velocidad de circulación del sólido, F_s , se modifica el tiempo de residencia del transportador sólido de oxígeno en los reactores, y por lo tanto la conversión de reducción y de oxidación (X_{RR} y X_{RO}), definidas en el apartado 3.5.3. Esto significa que se modifica directamente la cantidad de oxígeno que circula con el transportador y, por tanto, el parámetro ϕ . Al trabajar con velocidades de circulación elevadas se consiguen valores de ϕ altos, correspondientes con un proceso de oxidación completa. Al disminuir la velocidad se consigue disminuir el valor que toma el parámetro ϕ incluso hasta valores por debajo del estequiométrico de combustión, aumentando de ese modo el proceso de combustión parcial y reformado.

En el caso de utilizar EtOH como combustible el valor del coeficiente estequiométrico de combustión completa, b en la ecuación e.3.9, toma un valor de 6 (ver reacción R.4.1). En este caso, un valor de $\phi = 1$ corresponde a la cantidad estequiométrica de NiO necesaria para la reacción de combustión completa del etanol a CO_2 y H_2O .

Para evaluar el comportamiento de los transportadores de oxígeno se considera la eficacia de combustión para cada experimento, η_c , la cual se definió en el apartado 3.5.3 como la relación entre el oxígeno presente en los gases de salida del RR, y que ha sido aportado por el transportador de oxígeno, y el oxígeno estequiométrico necesario para la combustión completa del EtOH alimentado:

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_{OUT} \cdot F_{OUT} - x_{EtOH} \cdot F_{IN}}{6 \cdot (x_{EtOH})_{IN} \cdot F_{IN}} \cdot 100 \quad (e.4.1)$$

donde F_{in} y F_{out} son los caudales molares de gas a la entrada y a la salida y x_i la fracción molar del componente i en cada corriente.

En función del valor que tome la eficacia de combustión se conoce cómo está funcionando el proceso con un determinado transportador de oxígeno. Si el valor que toma está cada vez más alejado del 100 % significa que las condiciones de operación son cada vez más adecuadas para procesos de reformado, *CLR*. Por lo tanto para evaluar el comportamiento y las condiciones de operación para un proceso *CLR* con el transportador de oxígeno NiO18- αAl_2O_3 y EtOH como combustible se realizaron los experimentos que se muestran en la

Tabla 4.4 junto con los valores de eficacia de combustión, η_C , obtenido en cada uno de ellos. En estos experimentos se analizó el efecto de las principales variables de operación, como son la temperatura en el reactor de reducción (850-950 °C), la relación molar agua-etanol (0-1) y la circulación de sólidos en el sistema y que corresponde a unas variaciones de ϕ entre 0.45 y 4.5.

En todos los experimentos se mantuvieron constantes los caudales totales de gas de entrada a cada reactor. La forma habitual de operación es empezar con los experimentos con mayor circulación de sólidos, es decir, con mayor exceso de oxígeno transportado al reactor de reducción o mayor, ϕ , (experimentos de combustión) e ir disminuyendo dicha circulación hasta alcanzar condiciones de reformado y producción de gas de síntesis ($\phi < 1$). Cada uno de los puntos experimentales mostrados en la Tabla 4.4 representaron un mínimo de 40 minutos de operación en estado estacionario, dando un total de 60 horas de alimentación de EtOH.

En la Figura 4.8 se muestra la eficacia de combustión obtenida en función de la relación oxígeno transportado-etanol, ϕ , para diferentes relaciones $H_2O/EtOH$ y temperaturas. Se observa que valores elevados de ϕ producen elevadas eficacias de combustión. En todos los casos se obtuvieron valores de eficacia de combustión superiores al 90% con ϕ por encima de 2. Por debajo de estos valores, la eficacia de combustión disminuyó apreciablemente y empezaron a aparecer CO e H_2 como gases producto en el reactor de reducción. Valores de ϕ inferiores a 1 indican que se está en condiciones de reformado o de oxidación parcial del combustible, ya que disminuye apreciablemente la eficacia de combustión y aumenta la concentración de CO e H_2 obtenidos en el proceso.

En lo que respecta al efecto de la temperatura, se observaron eficacias de combustión similares a temperaturas de 900-950 °C, aunque algo superiores a las de 850 °C. También se observó que la relación $H_2O/EtOH$ apenas afectaba a la eficacia de combustión cuando se trabajaba en condiciones de combustión con elevados valores de ϕ . Con el fin de apreciar mejor los resultados obtenidos en condiciones de reformado en la Figura 4.9 se muestran a modo de ejemplo las composiciones de gas obtenidas a la salida del RR en unas determinadas condiciones ($T=900$ °C y $H_2O/EtOH=0.5$). Se observa como trabajando a valores de ϕ inferiores a 1, aumenta considerablemente la cantidad de gas de síntesis (CO e H_2) obtenido en el proceso, apareciendo una pequeña cantidad de CH_4 y disminuyendo la concentración de CO_2 y H_2O . La conversión del etanol en todos los casos fue completa.

Tabla 4.4.- Condiciones de operación utilizadas en la planta piloto con etanol como combustible y el transportador de oxígeno NiO18- α Al₂O₃.

N° Test	T _{RR} (°C)	EtOH (g/h)	H ₂ O/EtOH (mol/mol)	F _S (kg/h)	F _{O₂,IN} (L _N /h)	ϕ	η_c (%)
1	900	61.8	0	12.7	231	3.70	94.0
2	900	61.8	0	8.7	231	2.56	91.4
3	900	61.8	0	3	231	1.20	86.0
4	900	92.4	0	4.5	231	0.89	81.9
5	900	138.6	0	4.5	231	0.59	56.4
6	900	61.8	0.5	13.9	231	3.93	97.5
7	900	61.8	0.5	9.6	231	2.72	97.3
8	900	61.8	0.5	2.9	231	1.20	89.1
9	900	92.4	0.5	2.9	231	0.54	63.2
10	900	123.0	0.5	2.9	231	0.41	46.5
11	900	61.8	1	15.2	231	4.28	97.5
12	900	61.8	1	8.0	231	2.27	96.9
13	900	61.8	1	5.7	231	1.03	88.4
14	900	92.4	1	5.7	231	0.60	65.6
15	900	123.0	1	5.7	231	0.45	54.1
16	850	61.8	0	12.2	231	3.44	96.6
17	850	61.8	0	7.6	231	2.16	95.5
18	850	61.8	0	4.3	231	1.20	70.8
19	850	92.4	0	4.3	231	0.82	45.7
20	850	123.0	0	4.3	231	0.61	39.8
21	850	53.4	0.5	13.6	231	3.29	94.6
22	850	61.8	0.5	8.6	231	2.44	94.4
23	850	61.8	0.5	4.9	231	1.40	81.6
24	850	92.4	0.5	4.3	231	0.82	55.7
25	850	123.0	0.5	4.3	231	0.61	39.5
26	850	61.8	1	11.7	231	3.29	96.6
27	850	61.8	1	7.7	231	2.16	95.6
28	850	61.8	1	6.2	231	1.76	95.1
29	850	61.8	1	4.0	231	1.13	90.0
30	850	61.8	1	2.6	231	0.75	71.4
31	850	92.4	1	2.6	231	0.50	54.4
32	850	123.0	1	2.6	231	0.37	39.1
33	950	61.8	0	16.1	231	4.54	95.9
34	950	61.8	0	9.1	231	2.56	94.2
35	950	61.8	0	4.3	231	1.22	87.2
36	950	92.4	0	4.3	231	0.81	79.1
37	950	123.0	0	4.3	231	0.61	65.7
38	950	61.8	0.5	15.6	231	4.42	97.3
39	950	61.8	0.5	7.9	231	2.23	96.9
40	950	61.8	0.5	4.3	231	1.21	89.4
41	950	92.4	0.5	4.3	231	0.81	70.9
42	950	123.0	0.5	4.3	231	0.60	48.8
43	950	61.8	1	14.3	231	4.00	97.0
44	950	61.8	1	8.5	231	2.40	95.8
45	950	61.8	1	3.9	231	1.10	86.4
46	950	92.4	1	3.9	231	0.74	68.2
47	950	108.6	1	3.9	231	0.50	54.6

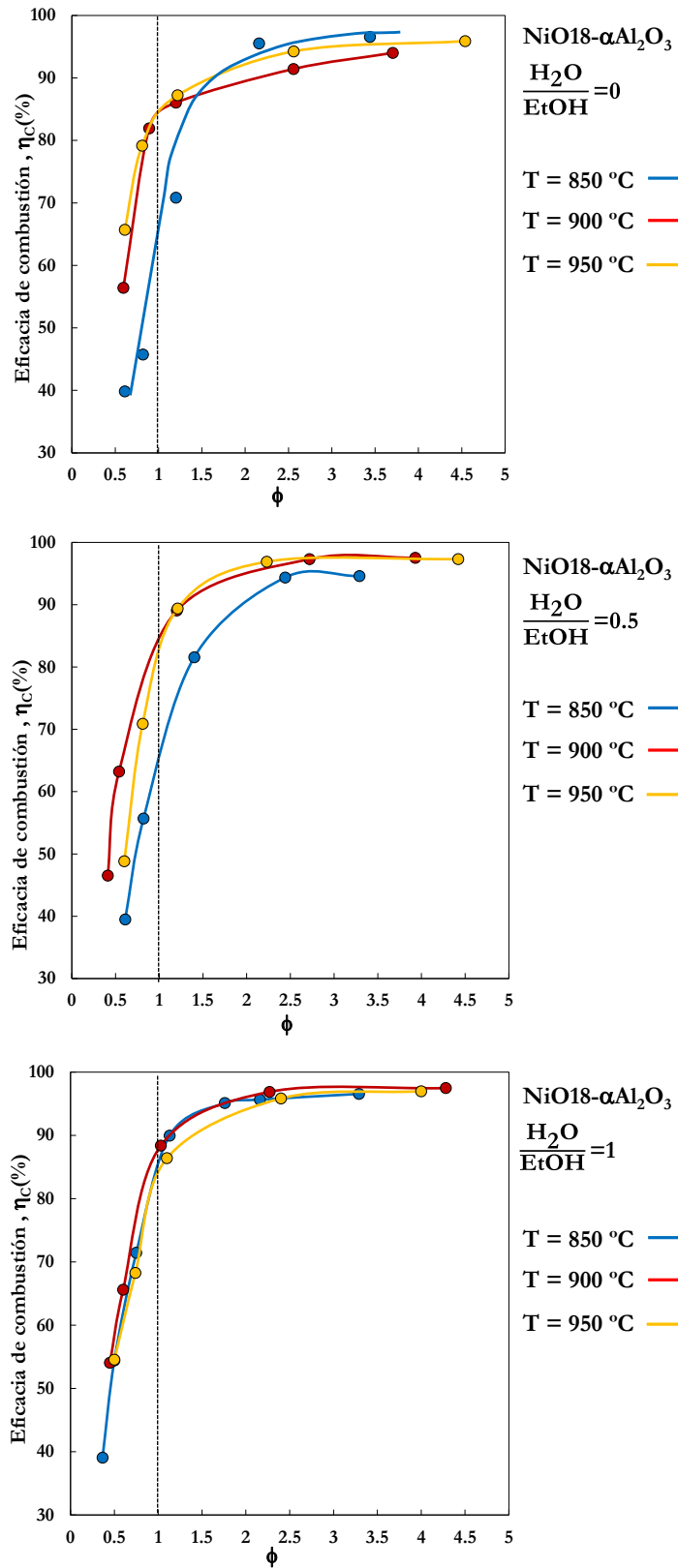


Figura 4.8.- Eficacia de combustión en función de ϕ , diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ y temperaturas. EtOH y $\text{NiO}_{18}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

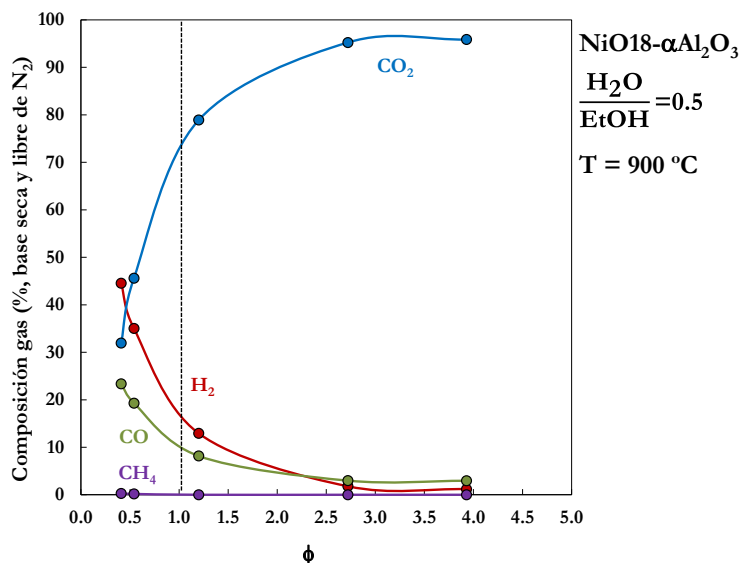


Figura 4.9.- Efecto del parámetro ϕ sobre la composición del gas de síntesis obtenido en el RR.

También cabe mencionar que en la mayoría de las condiciones de operación utilizadas no se observó deposición de carbono en el proceso a la salida del RO. Únicamente trabajando a la menor temperatura (850 °C) y sin alimentación de H_2O se detectó una pequeña concentración de CO_2 a la salida del reactor de oxidación, por lo que puede concluirse que la deposición de carbono no representa un problema durante la operación con etanol en la planta en continuo. Este hecho es totalmente contrario a lo observado al operar en el lecho fluidizado discontinuo en el cual se observó formación de carbono en todos los casos en que se utilizó el transportador sólido de oxígeno $NiO18-\alpha Al_2O_3$.

Sin embargo en la planta no se consiguen alcanzar valores de ϕ menores de 0.5, ya que ello requiere utilizar velocidades de circulación de sólidos, F_s , muy bajas lo que imposibilita un funcionamiento hidrodinámico estable en los lechos fluidizados. Esto se podría conseguir manteniendo constante la circulación de sólidos en un valor elevado y aumentando la cantidad de EtOH alimentado, pero en este caso se está modificando también el inventario específico de sólidos en el sistema (Kg/MW).

4.3.3. Operación controlando el flujo de O_2 alimentado al reactor de oxidación

El segundo método de operación, se basa en controlar el flujo de oxígeno alimentado al reactor de oxidación. En la planta piloto, esto se consigue diluyendo el aire con N_2 , tal como se muestra en la Figura 4.10, aunque manteniendo constante el caudal de gas total alimentado el RO.

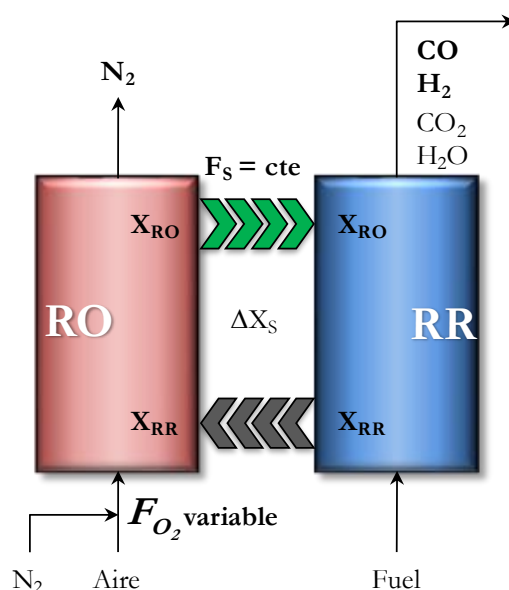


Figura 4.10.- Esquema de un proceso CLR mediante el control de la concentración de O_2 a la entrada del RO.

Este segundo método tiene importantes ventajas desde un punto de vista industrial, ya que permite operar de manera sencilla con velocidades de circulación de sólidos óptimas, controlando de manera exacta el flujo de oxígeno transferido desde el RO al RR y por tanto al combustible, a la vez que se obtiene N_2 puro a la salida del RO [72, 73]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este método sólo es posible utilizarlo con transportadores con una reactividad de oxidación muy elevada, de manera que se pueda convertir completamente el O_2 alimentado al RO.

En este caso, siempre que no se deposita carbono en el RR, todo el oxígeno que se alimenta al RO es utilizado en el RR, i.e. $\Delta X_{O_2}=1$. La relación molar $O_{NiO}/EtOH$ es la relación molar del oxígeno que reacciona con el EtOH por mol de combustible alimentado al RR. Este oxígeno será igual al que reacciona con el transportador de oxígeno en el RO, siempre que no exista deposición de carbono. La relación molar $O_{NiO}/EtOH$ se calcula mediante la siguiente ecuación, e.4.2:

$$\frac{O_{NiO}}{EtOH} = \frac{2 \cdot F_{O_2,IN} - 2 \cdot F_{O_2,OUT} - 2 \cdot F_{CO_2}}{F_{EtOH}} \quad (e.4.2)$$

donde, $F_{O_2,IN}$ es el flujo molar de oxígeno alimentado al RO, $F_{O_2,OUT}$ es el flujo molar de oxígeno a la salida del RO y F_{EtOH} es el flujo de etanol alimentado a la entrada del RR. F_{CO_2} representa el flujo molar de CO_2 obtenido a la salida del RO producido por la combustión del

carbono depositado (R.4.19) en aquellos casos donde se produzca éste en el RR mediante las reacciones de descomposición (R.4.12 - R.4.14).

En base al valor que tome el parámetro $O_{NiO}/EtOH$ se producirán diferentes reacciones de entre las comentadas en el apartado 4.3.1, produciéndose un gas de síntesis con diferente composición. La Figura 4.11 muestra los productos obtenidos en equilibrio termodinámico en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ con dos diferentes relaciones molares $H_2O/EtOH$ (0 y 3) en el RR. Dicho equilibrio termodinámico se ha obtenido utilizando el software HSC Chemistry 6.1 [134] el cual utiliza el método de minimización de la energía libre de Gibbs. El equilibrio se alcanza cuando la energía libre de Gibbs alcanza un valor mínimo, para lo cual su derivada (e.4.3) es igual a 0.

$$dG = \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j = 0 \quad (e.4.3)$$

Esto ocurre en cualquier sistema cerrado, lo que significa que el número total de átomos de cada elemento permanece constante. En el caso de que el valor de $O_{NiO}/EtOH$ tome valores iguales o superiores a 6 se estaría alimentando al RR una cantidad de oxígeno superior a la necesaria para combustión completa (R.4.1-R.4.4) obteniéndose CO_2 y H_2O a la salida del RR y detectándose a la salida del RO nitrógeno y oxígeno, correspondiente al no reaccionado con el sólido, ver Figura 4.11.

En el caso de que el valor $O_{NiO}/EtOH$ tome valores entre 1 y 6 no se estaría alimentando la cantidad de oxígeno necesaria para que se produjeran las reacciones de oxidación completa (R.4.1-R.4.4) y por lo tanto la contribución de dichas reacciones disminuiría, dando lugar a la reacción de oxidación parcial (R.4.5) produciendo gas de síntesis. Al mismo tiempo se producirán las reacciones de reformado (R.4.6-R.4.11), catalizadas por el Ni metálico ya reducido en las reacciones de oxidación (R.4.1-R.4.5), y que aumentan la cantidad de H_2 producido. Por otra parte en el RO se obtiene N_2 puro a la salida del reactor ya que todo el O_2 alimentado se consume por reacción con el transportador (R.4.18). Este oxígeno es transferido por el sólido al RR en donde reacciona con el EtOH.

En el caso de que el valor $O_{NiO}/EtOH$ tome valores inferiores a 1 se estaría alimentando una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produjera la reacción de oxidación parcial del EtOH (R.4.5), dando lugar a las reacciones de rotura de cadenas de carbono, (R.4.12-R.4.14). En base al estudio llevado a cabo por Fatsikostas y col. [133], tal y como se ha comentado previamente, el etanol sufre varias reacciones de rotura de enlaces de carbono

para producir hidrocarburos ligeros, como intermedios durante su descomposición en presencia de alúmina y níquel, obteniéndose finalmente gas de síntesis y carbono.

Si no se alimenta H_2O al reactor ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=0$) y la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ es menor que 1 significa que no hay oxígeno suficiente en el reactor para la gasificación del carbono formado con H_2O (R.4.15) o con CO_2 mediante la reacción de Boudouard (R.4.16). En consecuencia se obtiene carbono en el RR, el cual al transferirse al reactor de oxidación junto con el transportador de oxígeno reducido se quema (R.4.19), detectándose CO_2 a la salida del RO, ver Figura 4.11. La formación de CO_2 en el RO se ha de evitar, ya que su presencia disminuye la eficacia de captura de CO_2 del proceso. El hecho de que se forme carbono sólido implica que se produzca la disminución de CO y un aumento de la concentración de hidrógeno gas.

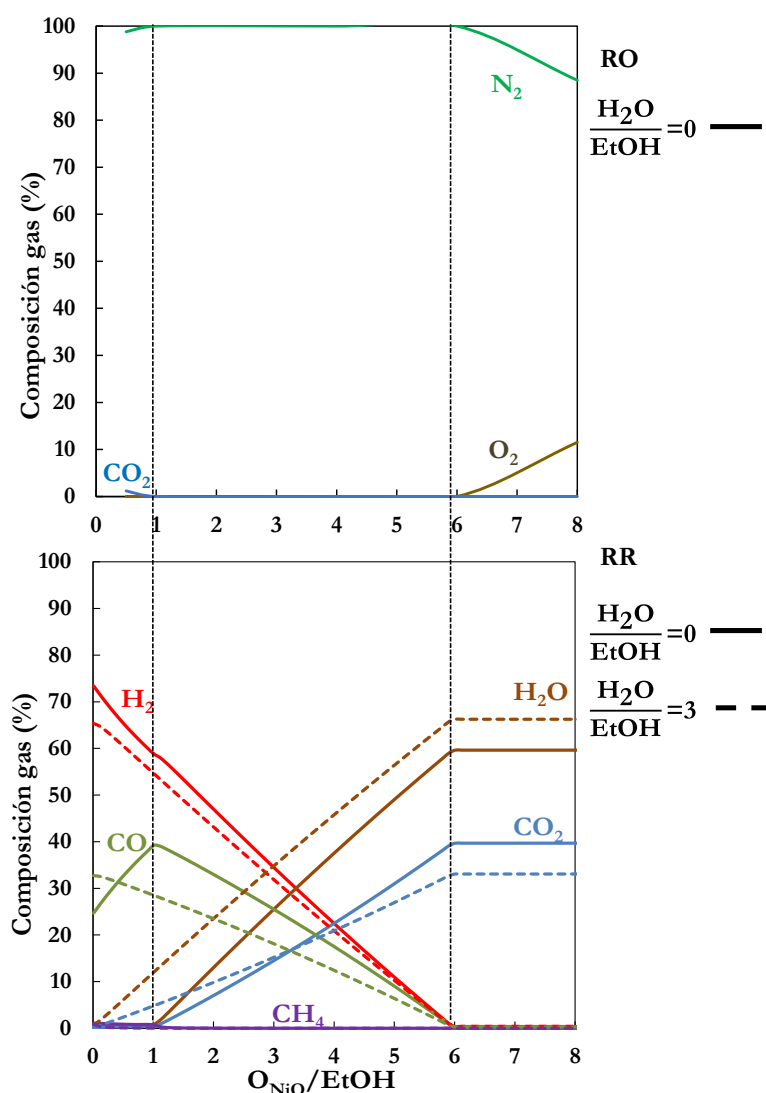


Figura 4.11.- Composición de gas en equilibrio termodinámico en función del oxígeno reaccionado en el RR por mol de EtOH ($\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$). $T_{\text{RR}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sin embargo, si la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ es igual a 3, no se observa en ningún momento la deposición de carbono tal como muestra la Figura 4.11.

En definitiva, para obtener gas de síntesis, se deberá operar en un intervalo determinado de $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$, que está definido entre el mínimo que evita la formación de carbono y 6. Seguidamente habrá que determinar las condiciones de operación autotérmicas, lo que se mostrará en el **capítulo 6** de esta tesis.

Una vez definidos las zonas teóricas óptimas de operación dadas por los datos en equilibrio termodinámico, se realizaron los experimentos aplicando el método de **control del flujo de oxígeno alimentado al RO**. Se estudió el efecto de las relaciones molares $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ bajo varias condiciones de operación en la distribución de productos obtenida en la unidad ICB-CSIC-liq1, de 1 kWt con los dos transportadores de oxígeno. Estas condiciones de operación son las explicadas en el apartado 3.5.2., con un flujo de etanol constante en todos los casos de ≈ 100 g/h, lo que implicó una potencia en planta de ≈ 675 Wt.

El EtOH se alimentó mediante una de las bombas peristálticas (Nº(9) en Figura 3.9). Además de los experimentos realizados únicamente con etanol, también se realizaron otros con diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Dado que el EtOH y el H_2O son miscibles, se prepararon las disoluciones $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ y se alimentaron conjuntamente mediante la misma bomba peristáltica. Para preparar las diferentes disoluciones necesarias se partió en todos los casos de 600 ml de EtOH 96 %v, a los que se añadieron 81.5 g de agua para la mezcla con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ igual a 0.5 y 193 g de agua para la mezcla con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ igual a 1.

En los experimentos realizados en la planta piloto se analizó el efecto de las principales variables de operación, como son la temperatura en el reactor de reducción (850-950 °C), la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (0-1) y la relación $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ (0.5-6), sobre la composición del gas de síntesis. Además se estudió el efecto del caudal de circulación de sólidos, F_s , (3-11 kg/h) sobre la conversión de los transportadores de oxígeno a la salida de los reactores de oxidación y de reducción. En las Tabla 4.5 y 4.6 se muestran los experimentos realizados con ambos materiales.

Cada uno de ellos corresponde al menos a 40 minutos de operación en estado estacionario, dando un total de 80 horas de operación a alta temperatura para cada transportador de

oxígeno, de las cuales 50 horas corresponden a operación con alimentación de EtOH con ambos transportadores de oxígeno.

Tabla 4.5.- Condiciones de operación utilizadas en la planta piloto con EtOH para el transportador de oxígeno NiO21- γ Al₂O₃.

N° Test	T _{RR} (°C)	EtOH (g/h)	H ₂ O/EtOH (mol/mol)	F _S (kg/h)	F _{O₂,IN} (L _N /h)	O _{NiO} /EtOH (mol/mol)
1	900	100	0	7	231	5.3
2	900	100	0	7	66	3.0
3	900	100	0	7	44	2.4
4	900	100	0	7	38.5	1.9
5	900	100	0	7	22	1.1
6	900	100	0.5	3	231	5.0
7	900	100	0.5	3	66	3.0
8	900	100	0.5	3	44	2.4
9	900	100	0.5	3	38.5	1.8
10	900	100	0.5	3	22	1.1
11	900	100	1	9	231	4.8
12	900	100	1	9	66	2.9
13	900	100	1	9	44	2.3
14	900	100	1	9	38.5	1.8
15	900	100	1	9	22	0.9
16	850	100	1	9	231	4.9
17	850	100	1	9	66	2.9
18	850	100	1	9	44	2.3
19	850	100	1	9	38.5	1.8
20	850	100	1	9	22	0.9
21	950	100	1	8	231	4.7
22	950	100	1	8	66	2.9
23	950	100	1	8	44	2.3
24	950	100	1	8	38.5	1.8
25	950	100	1	8	22	0.9

Tabla 4.6.- Condiciones de operación utilizadas en la planta piloto con EtOH para el transportador de oxígeno NiO18- α Al₂O₃.

N° Test	T _{RR} (°C)	EtOH (g/h)	H ₂ O/EtO H (mol/mol)	F _S (kg/h)	F _{O₂,IN} (L _N /h)	O _{NiO} /EtOH (mol/mol)
26	900	100	0	8	231	5.5
27	900	100	0	8	66	3.2
28	900	100	0	8	44	2.4
29	900	100	0	8	38.5	2.1
30	900	100	0	8	22	0.5
31	900	100	0.5	11	231	6.1
32	900	100	0.5	11	66	2.8
33	900	100	0.5	11	44	2.4
34	900	100	0.5	11	38.5	2.0
35	900	100	0.5	11	22	0.5
36	900	100	1	7	66	3.0
37	900	100	1	7	44	2.5
38	900	100	1	7	38.5	2.0
39	900	100	1	7	22	0.5
40	850	100	1	9	231	5.5
41	850	100	1	9	66	3.2
42	850	100	1	9	44	2.6
43	850	100	1	9	38.5	2.1
44	850	100	1	9	22	0.5
45	950	100	1	8	231	5.9
46	950	100	1	8	66	3.4
47	950	100	1	8	44	2.8
48	950	100	1	8	38.5	2.0
49	950	100	1	8	22	0.6

4.3.3.1. Efecto de la relación molar O_{NiO}/EtOH

El parámetro principal en un proceso *CLR* es la relación molar del oxígeno transferido al combustible por mol de etanol alimentado en el sistema, O_{NiO}/EtOH. Todos los experimentos correspondientes a este estudio se realizaron con un flujo de EtOH de 100 g/h y variando el flujo de oxígeno a la entrada del RO entre 22 y 231 L_N/h. Para ello, el aire se diluyó con cantidades variables de N₂, manteniendo constante el flujo total de gas en el RO y en consecuencia las propiedades hidrodinámicas del sistema. Dicho flujo de oxígeno corresponde a concentraciones de O₂ a la entrada del reactor que varían desde 2 hasta 21% en volumen.

En las Figura 4.12 y 4.13 se muestra el efecto de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ sobre la distribución de productos de salida del RR a una temperatura de 900 °C y con una relación molar $H_2O/EtOH=0$ para los dos transportadores de oxígeno, $NiO21-\gamma Al_2O_3$ y $NiO18-\alpha Al_2O_3$. Además en dichas figuras se comparan los resultados experimentales, representados mediante los círculos, con los datos teóricos correspondientes al equilibrio termodinámico, representado mediante las diferentes líneas continuas, los cuales se calcularon con el software HSC Chemistry 6.1 [134] aplicando el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

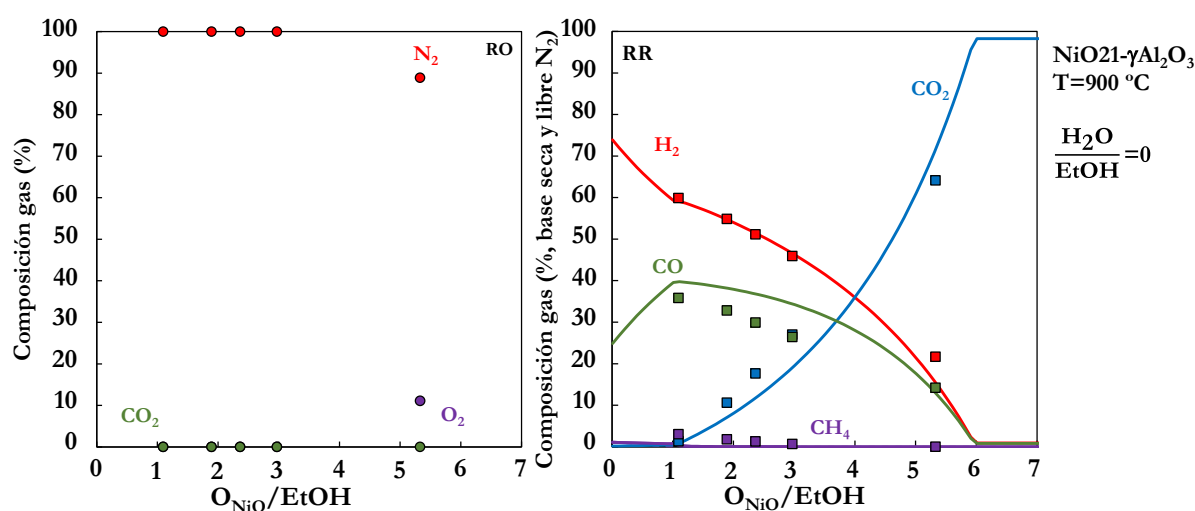


Figura 4.12.- Distribución de productos experimentales (puntos) comparados con el equilibrio termodinámico (línea continua) en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$.

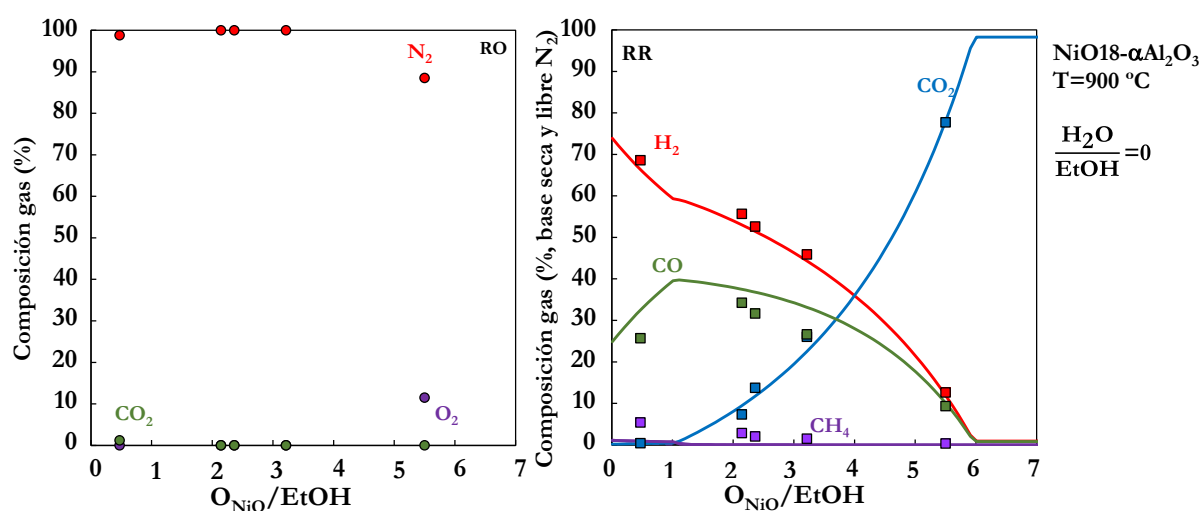


Figura 4.13.- Distribución de productos experimentales (puntos) comparados con el equilibrio termodinámico (línea continua) en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$.

En todos los casos evaluados se ha conseguido una conversión del EtOH del 100 %. Se puede observar que para valores superiores a 6 nos encontramos en condiciones de combustión, siendo la composición de salida del RR básicamente CO_2 y H_2O . Para el caso específico de transportadores de oxígeno basados en Ni, siempre se obtiene una pequeña cantidad de CO e H_2 debido al propio equilibrio termodinámico [45].

Si se disminuye la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ se produce un aumento de concentración de H_2 , CO y CH_4 en menor cuantía, así como una disminución en la concentración de CO_2 y de H_2O . Este hecho se debe al aumento de contribución de las reacciones de combustión parcial (R.4.5) y reformado (R.4.6-R.4.11) frente a las de combustión completa (R.4.1–R.4.4) en el proceso global. Además, se confirma que el metano es un compuesto intermedio de reacción del EtOH y de su descomposición. Si la relación $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ alcanza valores inferiores a 1 se trabaja con defecto de oxígeno para la oxidación parcial, lo que implica la formación de carbono a través de las reacciones de rotura de cadenas de carbono (R.4.12-R.4.14). Por último cabe destacar que en todos los casos las concentraciones de hidrógeno obtenido son muy cercanas al equilibrio termodinámico.

4.3.3.2. Efecto de la temperatura de operación en el RR

Se analizó el efecto de la temperatura en la producción de gas de síntesis en un intervalo de 850 a 950 °C manteniendo el resto de variables de operación constantes (test 11-25 para $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y test 36-49 para $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). Concretamente se alimentó un flujo de EtOH ≈ 100 g/h, con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ igual a 1, velocidad de circulación de sólidos $\approx 7\text{-}9$ kg/h y una relación $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH} \approx 1\text{-}5$ para el transportador de oxígeno $\text{NiO}_{21}\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\approx 0.5\text{-}6$ para el transportador de oxígeno $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. En las Figura 4.14 y 4.15 se muestra la composición de gas para los dos transportadores de oxígeno y diferentes temperaturas.

La conversión de etanol fue del 100% en todos los casos, detectándose una pequeña cantidad de metano a la salida del reactor de reducción. En ningún caso evaluado para los dos transportadores de oxígeno se observó que la temperatura afectara significativamente a la composición del gas de síntesis producido dentro del intervalo estudiado.

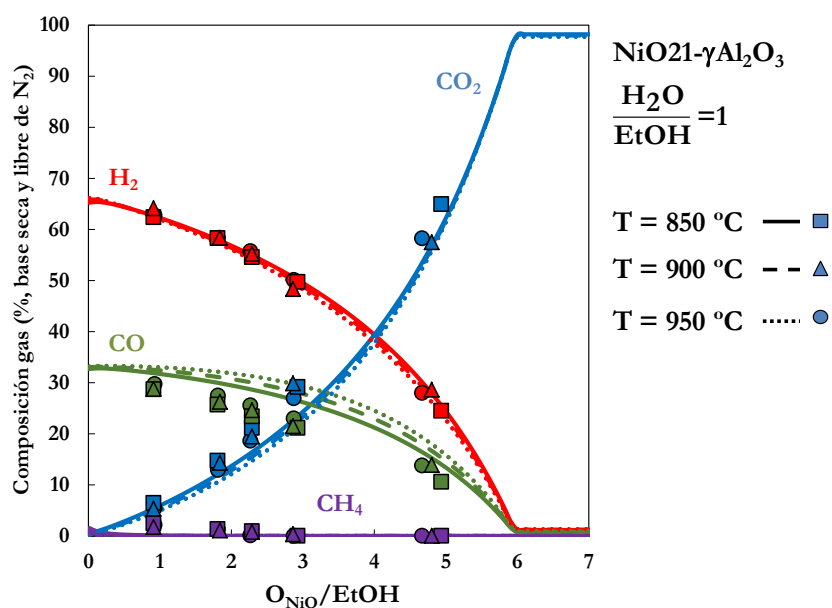


Figura 4.14.- Efecto de la temperatura en el RR en la composición de gas.

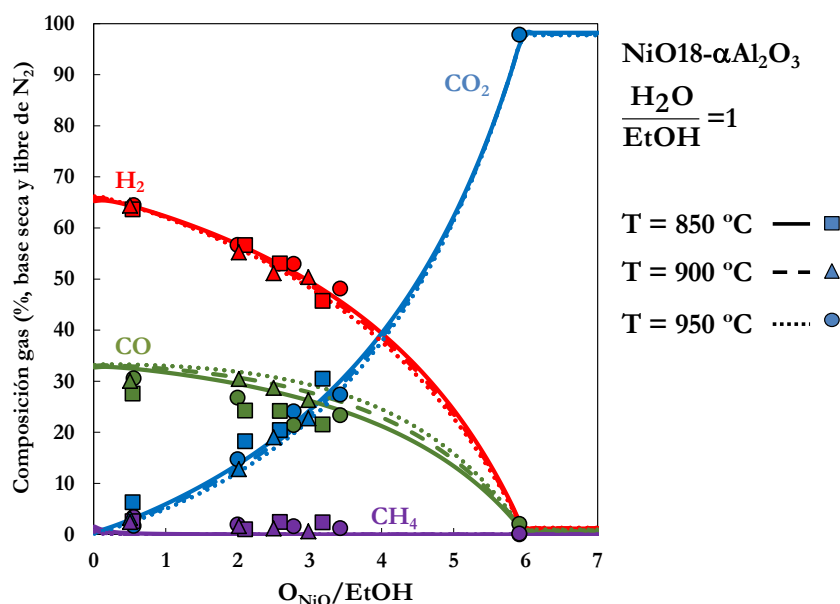


Figura 4.15.- Efecto de la temperatura en el RR en la composición de gas.

4.3.3.3. Efecto de la relación molar $H_2O/EtOH$

La adición de agua en procesos *CLR* es necesaria ya que aumenta la producción de hidrógeno a partir de las reacciones de reformado (R.4.6-R.4.11) y la reacción *WGS* (R.4.117), a la vez que evita la formación de carbono mediante la reacción de gasificación (R.4.15). En un trabajo anterior llevado a cabo por de Diego y col. [57] se estudió la relación entre el fenómeno de deposición de carbono y la relación molar H_2O/CH_4 en un proceso *CLR* en continuo usando CH_4 como combustible. Según el estudio termodinámico realizado, se encontró que para evitar la formación de carbono, utilizando transportadores de oxígeno

basados en níquel, la relación molar O/C definida según la ecuación e.4.4, debía ser superior a uno.

$$\frac{O}{C} = \frac{O_{NiO} + O_{H_2O}}{C_{combustible}} \quad (e.4.4)$$

siendo O_{NiO} la cantidad de oxígeno transferido por el transportador en el RR el cual depende principalmente de la reactividad y del contenido en NiO del sólido. Por tanto, para una temperatura y un determinado transportador, un aumento en la relación molar agua-combustible ($H_2O/fuel$) implica un aumento en la cantidad O_{H_2O} aumentando la relación O/C y disminuyendo la deposición de carbono.

El agua necesaria para la producción de gas de síntesis puede ser alimentada directamente al RR, al reactor *WGS* situado a aguas abajo del RR o a ambos. Sin embargo hay que tener en cuenta que el bioetanol contiene una determinada cantidad de agua debido al propio método de producción. Dependiendo de la cantidad de agua, éste se puede clasificar en varias categorías: *bioetanol deshidratado*, el cual contiene una cantidad de agua inferior al 1 % en peso, *bioetanol hidratado*, el cual contiene una cantidad de agua que puede variar entre el 5 % y el 10 % en peso, y *bioetanol diluido*, el cual contiene una cantidad de agua igual al 52 % en peso, y equivalente a una relación molar $H_2O/EtOH$ igual a 3 que corresponde justamente con el coeficiente estequiométrico de la reacción de reformado completo (R.4.7). Debido a que en un proceso *CLR* el agua es necesaria, la utilización de bioetanol hidratado puede presentar notables ventajas respecto al bioetanol deshidratado, ya que reduciría costes en su proceso de producción [135]. Dicha reducción y cómo afecta el uso de diferentes purezas de EtOH en la producción del gas de síntesis/ H_2 se analizará con más detalle en el **capítulo 6**.

Aquí se analizó el efecto de la relación molar agua-etanol (0, 0.5 y 1) en la producción de gas de síntesis manteniendo constantes el resto de variables (test 1-15 para $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$ y test 26-39 para $NiO_{18}-\alpha Al_2O_3$). Se utilizó un flujo de EtOH ≈ 100 g/h, una velocidad de circulación de sólidos entre 3 y 11 kg/h, una relación $O_{NiO}/EtOH \approx 1-5$ para $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$ y $\approx 0.5-6$ para $NiO_{18}-\alpha Al_2O_3$ y una temperatura de en el RR de 900 °C. En la Figura 4.16 se muestra a modo de ejemplo la producción de gas de síntesis expresada como mol de compuesto por mol de EtOH alimentado, para el transportador de oxígeno $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$, en las condiciones que maximizan la producción de H_2 , relación $O_{NiO}/EtOH \approx 1$ (test 5, 10 y 15).

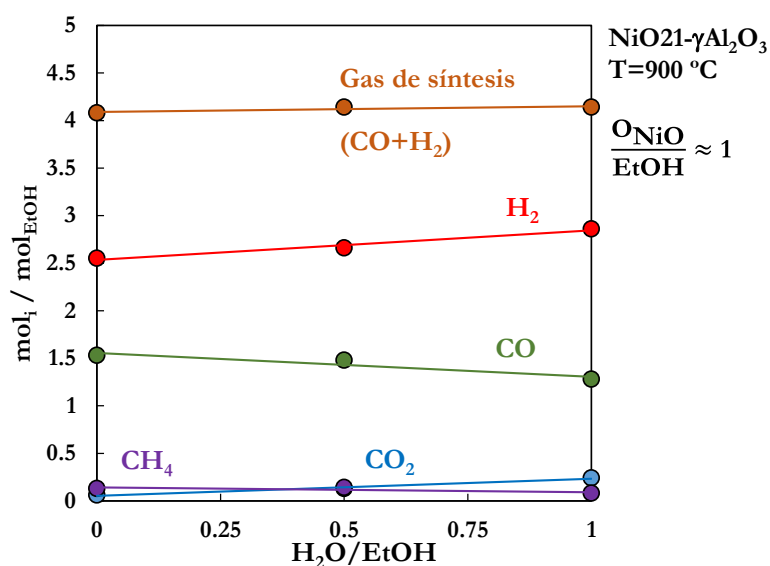


Figura 4.16.- Efecto de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ utilizada en la producción de gas de síntesis. (test 5, 10 y 15).

Se observa que un aumento en el flujo molar de agua alimentada conduce a un ligero aumento en la producción de H_2 y CO_2 y una disminución en la de CO y CH_4 . Esta variación es debida a las reacciones de reformado (R.4.6-R.4.11) y, especialmente, a la reacción *WGS* (R.4.17). Prueba de que dicha reacción tiene lugar es el hecho de que la cantidad de gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) apenas se ve modificada, ya que la disminución de moles de CO es la misma que el aumento de la de H_2 . Este comportamiento es similar al observado en estudios previos por de Diego y col. [56] utilizando CH_4 como combustible.

Finalmente, se debe remarcar que se ha observado un comportamiento similar para ambos transportadores de oxígeno y que no se ha observado deposición de carbono con las condiciones de operación evaluadas, salvo en el experimento 30 utilizando el transportador de oxígeno $\text{NiO}_{18}\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ al trabajar con una relación $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ igual a 0.5, ver Figura 4.18. Por otra parte, en las Figura 4.17 y 4.18 se muestra la composición de gas para los dos transportadores de oxígeno y diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ en el RR. Se observa que un aumento en el contenido de agua a la entrada del reactor de reducción produce una disminución en la concentración de CO y un aumento en la de H_2 y CO_2 , debido principalmente al efecto de la reacción *WGS* (R.4.15).

Asimismo, también se observó que un aumento en la cantidad de agua evita la formación de carbono a bajas relaciones $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ ($\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH} < 1$). Con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ igual a 0 se observa una disminución de la concentración de CO y un mayor aumento de la concentración de H_2 , debido a la deposición de carbono. Sin embargo, dicha variación en las

concentraciones no se observa con la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ igual a 1. Por lo tanto, se confirma que con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ igual a 1 se consigue evitar la deposición de carbono a relaciones $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ inferiores a 1. Estos resultados son algo diferentes a los que se esperaba en base a los datos observados en lecho fluidizado discontinuo. Esto puede ser debido a que durante la operación en continuo es posible alcanzar el equilibrio termodinámico y, por tanto se evita la formación de carbono. Asimismo, se puede observar que las composiciones del gas de síntesis obtenidas experimentalmente están cercanas a las definidas por el equilibrio termodinámico, representado en todas las figuras por las diferentes líneas.

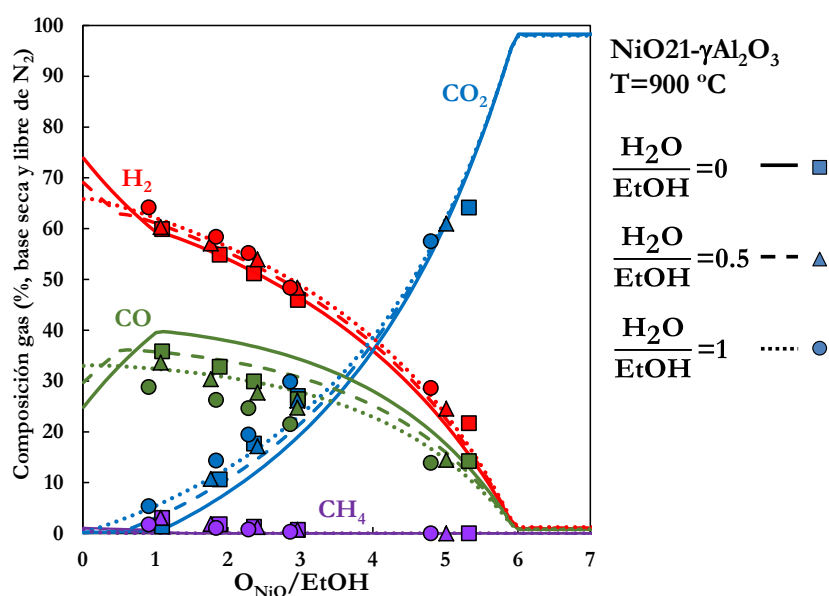


Figura 4.17.- Efecto de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ en la composición de gas.

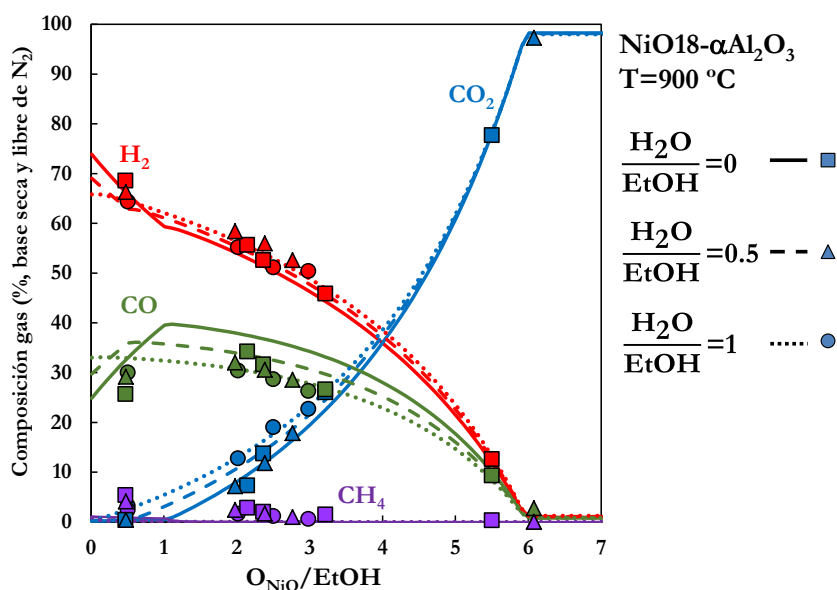


Figura 4.18.- Efecto de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ en la composición de gas.

Por último, se determinó la velocidad de atrición de ambos transportadores de oxígeno a partir del peso de sólidos de tamaño inferior a 40 μm recogido en los filtros (Nº(8) en la Figura 3.9) la cual tomó valores de $\approx 0.04\%$ en peso/h y $\approx 0.01\%$ en peso/h para los transportadores de oxígeno $\text{NiO21-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente. Estos valores son similares a obtenidos en estudios previos con los mismos transportadores de oxígeno [45, 56] durante la operación con CH_4 , y suponen unas vidas del transportador de 2500 h y 10000 h, respectivamente.

4.3.3.4. Efecto del caudal de circulación de sólidos, F_s

Un aspecto importante del proceso CLR estudiado en este trabajo es la posibilidad de controlar la alimentación de oxígeno para la producción de gas de síntesis limitando la concentración de oxígeno alimentado al RO, es decir, controlando ΔX_{O_2} (e.3.13). Sin embargo, para un transportador de oxígeno con un contenido determinado de NiO se puede conseguir un mismo oxígeno reaccionado, ΔX_{O_2} (y por lo tanto una misma composición de gas de síntesis) aplicando diferentes combinaciones de F_s y conversión del sólido (ΔX_s), tal y como puede deducirse de la ecuación e.4.5, la cual expresa el balance másico de oxígeno en el RO y representada en la Figura 4.19.

$$\Delta X_{\text{O}_2} = F_s \cdot \Delta X_s \quad (\text{e.4.5})$$

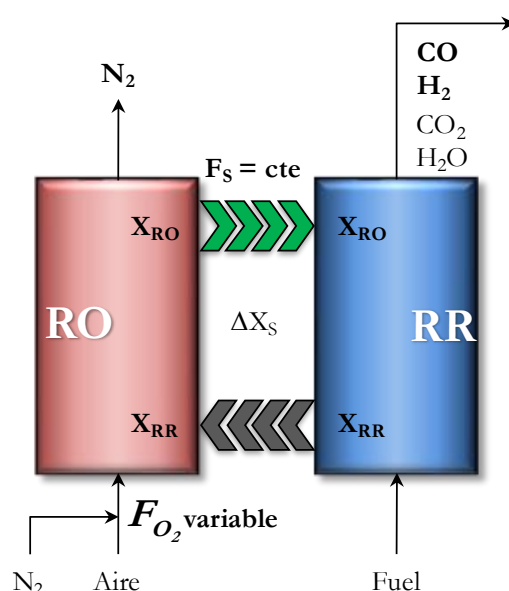


Figura 4.19.- X_{RR} , X_{RO} , ΔX_s en el esquema del proceso CLR con control del flujo de oxígeno en el RO.

Para estudiar mejor este comportamiento, se determinaron por termogravimetría las conversiones del transportador de oxígeno a la salida de ambos reactores, RO (X_{RO}) y RR (X_{RR}), a partir de muestras de material tomadas tras la realización de los experimentos.

En las Figura 4.20 y Figura 4.21 se muestra el efecto de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ en la conversión del transportador sólido de oxígeno para diferentes velocidades de circulación de material a la salida de ambos reactores a una temperatura constante de 900 °C para los dos materiales evaluados, $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$ y $NiO_{18}-\alpha Al_2O_3$. Se observa que las conversiones del sólido a la salida del RO, X_{RO} , son independientes de la circulación de sólidos, F_s . En la mayoría de los casos ($O_{NiO}/EtOH < 4$) el material vuelve al RR sin estar completamente oxidado ($X_{RO} < 1$), lo que significa que el transportador de oxígeno contiene NiO, la espinela $NiAl_2O_4$ (los cuales transfieren oxígeno para la producción de gas de síntesis) y Ni metálico que puede catalizar las reacciones de reformado (R.4.6-R.4.11). Sin embargo, las conversiones a la salida del RR, X_{RR} , dependen de F_s .

En la Figura 4.20 se muestran 3 casos correspondientes a la utilización de 3 circulaciones diferentes con $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$. El transportador completamente reducido únicamente se obtuvo para la circulación más baja, $F_s = 3$ kg/h, y a relaciones molares $O_{NiO}/EtOH$ superiores a 3. Sin embargo, estas condiciones nunca se aplicarían en un proceso real debido principalmente a que dicha relación molar es superior a la requerida para una producción óptima de gas de síntesis.

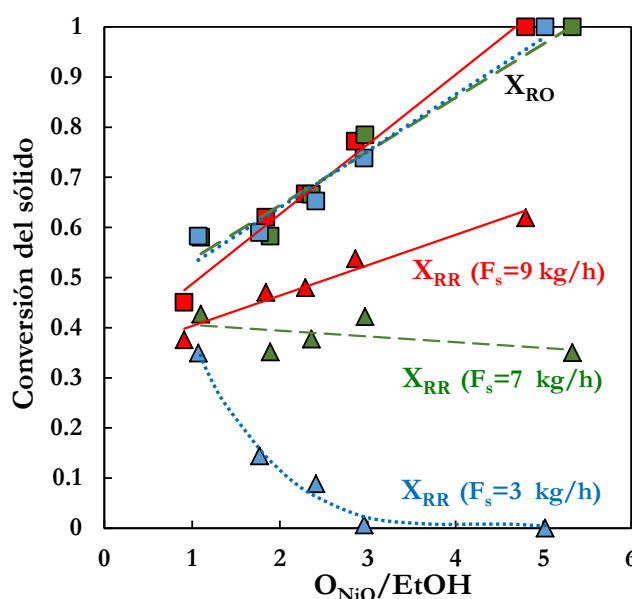


Figura 4.20.- Conversión del sólido a la salida del RO y del RR en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ a diferentes velocidades de circulación, F_s . $NiO_{21}-\gamma Al_2O_3$, $T=900$ °C.

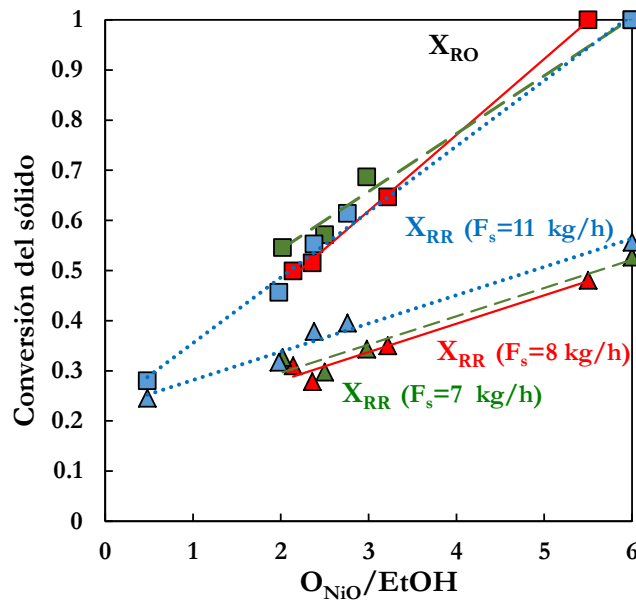


Figura 4.21.- Conversión del sólido a la salida del RO y del RR en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ a diferentes velocidades de circulación, F_s . $NiO18-\alpha Al_2O_3$, $T=900\text{ }^{\circ}C$.

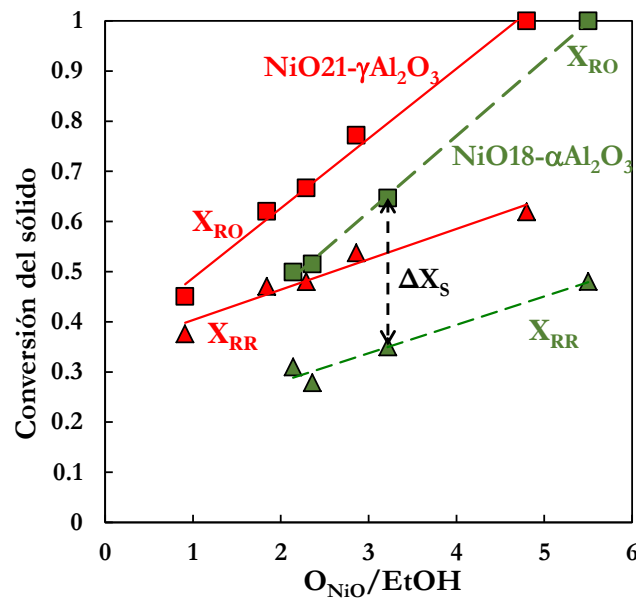


Figura 4.22.- Conversión del sólido a la salida del RO y del RR en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$. $NiO21-\gamma Al_2O_3$ y $NiO18-\alpha Al_2O_3$. $T=900\text{ }^{\circ}C$, $F_s=8-9\text{ kg/h}$.

Con el fin de realizar una comparación entre diferentes materiales, en la Figura 4.22 se muestran las conversiones alcanzadas a la salida de ambos reactores para los dos transportadores de oxígeno evaluados en este estudio en condiciones lo más similares posibles: temperatura de reducción de $900\text{ }^{\circ}C$ y una velocidad de circulación entre 8 y 9 kg/h.

Aunque se observó un comportamiento similar para ambos transportadores de oxígeno, las conversiones, X_{RO} y X_{RR} , obtenidas con el NiO18- α -Al₂O₃ fueron inferiores a las obtenidas con el NiO21- γ -Al₂O₃. La mayor presencia de NiO libre en el transportador NiO18- α -Al₂O₃, que es más reactivo que el NiAl₂O₄, implica una conversión del sólido inferior a la salida del reactor de reducción, X_{RR} . Tal como se ha comentado previamente, el control de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ se realizó limitando la cantidad de oxígeno reaccionada con el transportador en el RO. Esto significa que, para una relación dada, se transfiere la misma cantidad de oxígeno desde el transportador al combustible, obteniéndose una misma ΔX_s , independientemente del sólido utilizado.

En cualquier caso, ambos materiales han demostrado ser viables para la producción de gas de síntesis en un proceso *CLR* utilizando EtOH como combustible. En condiciones óptimas los resultados experimentales han demostrado que puede obtenerse un gas de síntesis compuesto por $H_2 \approx 61$ vol.%, $CO \approx 32$ vol.%, $CO_2 \approx 5$ vol.% y $CH_4 \approx 2$ vol.% independientemente del transportador sólido de oxígeno utilizado. Debido a ello, y a que la γ -Al₂O₃ a altas temperaturas y tiempos de operación se convierte a α -Al₂O₃, se decidió utilizar el NiO18- α -Al₂O₃ en futuros experimentos en la planta piloto con otros combustibles. Asimismo se han de obtener las condiciones que permitan trabajar en condiciones autotérmicas, describiéndose el proceso llevado a cabo para su obtención y los resultados de dicho estudio en el **capítulo 6** de esta tesis.

Combustibles fósiles

5. Combustibles fósiles

Tal y como se ha comentado previamente en el apartado 1.5 apenas se han realizado estudios del proceso *CLR* utilizando combustibles de origen fósil y, a excepción de los realizados por Moldenhauer y col. [84] y los presentados en este trabajo en los que se evalúa el proceso en lechos fluidizados circulantes interconectados y la determinación de las condiciones óptimas de operación en procesos autotérmicos, los estudios se han realizado en lechos empaquetados con pequeñas cantidades de transportador sólido de oxígeno [136, 137].

En este capítulo se muestra la metodología específica llevada a cabo y los resultados obtenidos en este trabajo utilizando diésel comercial y aceite lubricante mineral en el proceso *CLR*.

5.1. Diésel comercial

El primer combustible fósil que se considera en el presente trabajo es el diésel comercial. Para poder evaluar correctamente la viabilidad del proceso *CLR* con diésel es necesario caracterizar el combustible de forma lo más detallada posible con el objetivo de poder determinar los equilibrios termodinámicos del proceso y poder conocer las reacciones principales que se pueden producir.

En primer lugar se realizó el análisis elemental del diésel comercial obteniéndose su composición atómica. Se comprobó que sólo está compuesto por C e H, con una fórmula empírica de $\text{CH}_{1.9}$ y que no contiene azufre detectable mediante el análisis elemental en su composición. Asimismo, se obtuvo experimentalmente su curva de destilación con el fin de determinar una fórmula molecular media que represente al combustible. La metodología de obtención de la curva de destilación se basó en la norma ISO 3405:2011 [126], mostrada en el apartado 3.1. En la Figura 5.1 se muestra la curva de destilación del diésel comercial. Asimismo en la Tabla 5.1 se muestran las temperaturas de evaporización típicas de los diferentes hidrocarburos en base a la longitud de su cadena de carbonos de acuerdo con los datos termodinámicos recopilados por Barin [138].

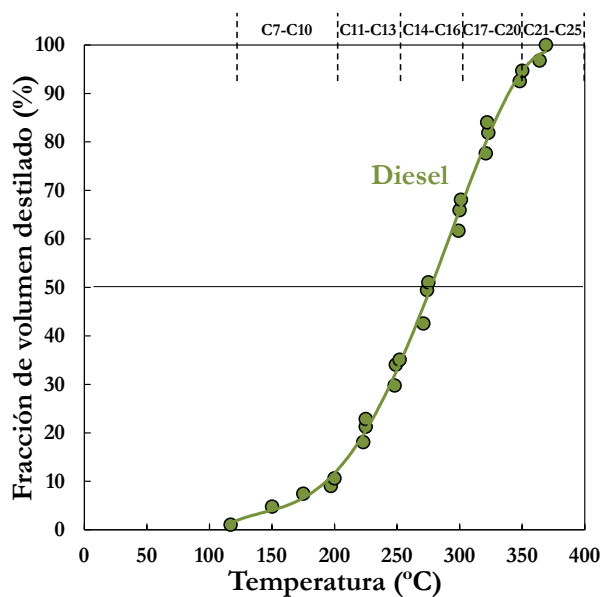


Figura 5.1.- Curva de destilación de diésel comercial.

Se puede observar que existe una tendencia de crecimiento constante en la curva de destilación en función de la temperatura debido a que está compuesto por una amplia variedad de hidrocarburos con diferentes volatilidades. El diésel es una mezcla compleja de compuestos alifáticos y aromáticos de peso molecular medio y alto; C7-C20. Sin embargo, para realizar los balances en el proceso y poder determinar la distribución de productos en equilibrio es necesario disponer de una fórmula molecular representativa del diésel.

Asimismo, se puede determinar una composición aproximada del diésel en base a datos tabulados de temperatura de evaporación de diferentes hidrocarburos [134, 138, 139]. En la Tabla 5.1 se indican los compuestos considerados, la temperatura de ebullición y el porcentaje en la mezcla que correspondería con la curva de destilación experimental.

Una vez identificados los posibles hidrocarburos se determina el porcentaje en volumen de la mezcla para que coincidan con la curva obtenida de forma experimental. En base a esos valores de volumen destilado de cada uno de ellos, se puede obtener el porcentaje de cada hidrocarburo que se ajustaría al volumen total destilado. La fórmula molecular media que representa al combustible será la que coincida con la fórmula de los hidrocarburos que correspondan con el 50% de volumen destilado y cumpla la relación H/C obtenida en el análisis elemental previo. En este caso se obtuvo una fórmula molecular media y un peso molecular medio de $C_{15}H_{28}$ y 208 g/mol, respectivamente. Esta fórmula se puede obtener de forma similar, tomando los datos mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1.- Compuestos considerados en la composición del diésel comercial.

Nombre	Fórmula	T ^a	% vol.	Nombre	Fórmula	T ^a	% vol.
etilciclopentano	C ₇ H ₁₄	103	0.54	n-nonilciclopentano	C ₁₄ H ₂₈	262	4.32
tolueno	C ₇ H ₈	111	0.76	n-octilbenceno	C ₁₄ H ₂₂	264	1.62
n-octano	C ₈ H ₁₈	126	1.19	n-pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	271	4.32
etilbenceno	C ₈ H ₁₀	136	0.76	n-nonilciclohexano	C ₁₅ H ₃₀	281	7.03
o-xileno	C ₈ H ₂₀	144	0.65	n-nonilbenceno	C ₁₅ H ₂₄	282	0.76
n-nonano	C ₉ H ₂₀	151	0.27	n-hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	287	3.57
ciclooctano	C ₈ H ₁₆	151	0.27	n-decilciclohexano	C ₁₆ H ₃₂	298	3.78
isopropilbenceno	C ₉ H ₁₂	152	0.11	n-decilbenceno	C ₁₆ H ₂₆	298	3.78
n-propilciclohexano	C ₉ H ₁₈	156	0.22	n-heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	302	3.24
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	174	1.95	n-undecilciclohexano	C ₁₇ H ₃₄	313	3.78
n-pentilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	180	1.08	n-undecilbenceno	C ₁₇ H ₂₈	313	3.78
n-undecano	C ₁₁ H ₂₄	196	3.24	n-octadecano	C ₁₈ H ₃₈	316	1.08
n-pentilciclohexano	C ₁₁ H ₂₂	204	2.27	n-dodecilbenceno	C ₁₈ H ₃₀	328	1.08
n-heptilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄	224	3.89	n-dodecilciclohexano	C ₁₈ H ₃₆	328	1.08
n-octilciclopentano	C ₁₃ H ₂₆	224	3.89	n-nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	336	3.78
n-hexilbenceno	C ₁₂ H ₁₈	226	0.76	n-tridecilbenceno	C ₁₉ H ₃₂	341	3.24
n-tridecano	C ₁₃ H ₂₈	235	4.11	n-tridecilciclohexano	C ₁₉ H ₃₈	342	0.54
n-heptilciclohexano	C ₁₃ H ₂₆	245	5.41	n-eicosano	C ₂₀ H ₄₂	344	1.08
n-heptilbenceno	C ₁₃ H ₂₀	246	0.54	n-tetradecilbenceno	C ₂₀ H ₃₄	354	3.24
n-tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	254	4.86	n-pentadecilbenceno	C ₂₁ H ₃₆	366	2.16

5.1.1. Reactor de lecho fluidizado discontinuo

En este caso no se realizaron experimentos en *TGA* debido a que los combustibles fósiles seleccionados no se pueden vaporizar y alimentar a la termobalanza de forma sencilla. Asimismo, debido a su complejidad se espera una alta tendencia a la formación de carbono por descomposición.

Por lo tanto, en primer lugar se va a evaluar el comportamiento de los diferentes transportadores sólidos de oxígeno y la influencia de diferentes variables de operación en la formación de carbono y la distribución de productos gaseosos que se puede obtener por reacción con cada uno de los transportadores de oxígeno. Para ello se realizaron los experimentos en el lecho fluidizado discontinuo con forma cónica mostrado en el apartado 3.4 utilizando diésel comercial como combustible.

5.1.1.1. Experimentos realizados

Tabla 5.2.- Experimentos realizados en el reactor de lecho fluidizado discontinuo.

Transportador de oxígeno	Temperatura (°C)	H ₂ O/diésel (mol/mol)	Tiempo de reducción (s)
NiO21- γ Al ₂ O ₃	850	0	60
	900	0	60
NiO18- α Al ₂ O ₃	850	0	60
	900	0	60

En la Tabla 5.2 se indican los experimentos realizados en los cuales las variables de operación que se han estudiado han sido: el tipo de transportador de oxígeno, la temperatura de reducción del sólido y el tiempo de reducción.

En concreto, y de forma equivalente al caso de etanol, se evaluaron los dos transportadores de oxígeno considerados previamente (NiO21- γ Al₂O₃ y NiO18- α Al₂O₃). La temperatura de reducción se varió entre 850 y 900 °C, aplicando tiempos de reducción de 30 y 60 s. Todas las condiciones experimentales se probaron en el reactor de lecho fluidizado durante 3 ciclos completos de reducción-oxidación.

A través de los resultados obtenidos en estos experimentos, el estudio realizado en el reactor de lecho fluidizado discontinuo ha permitido determinar el comportamiento de los transportadores de oxígeno en presencia de diésel en el proceso *CLR* a la hora de producir gas de síntesis. A continuación se muestran con más detalle los resultados obtenidos en cada uno de estos experimentos.

Inicialmente, se analizó la distribución de productos gaseosos a un tiempo de reducción de 60 segundos con los dos transportadores de oxígeno, con el objetivo de determinar si en este tiempo de operación se formaba o no carbono. Si fuera así, se disminuiría el tiempo de operación hasta evitar dicha formación.

En la Figura 5.2 se muestran la distribución de productos y la conversión de reducción utilizando el transportador de oxígeno NiO18- α Al₂O₃. Primero se observa un pico principal de CO₂ y H₂O, seguido de un aumento de la concentración de H₂ y CO.

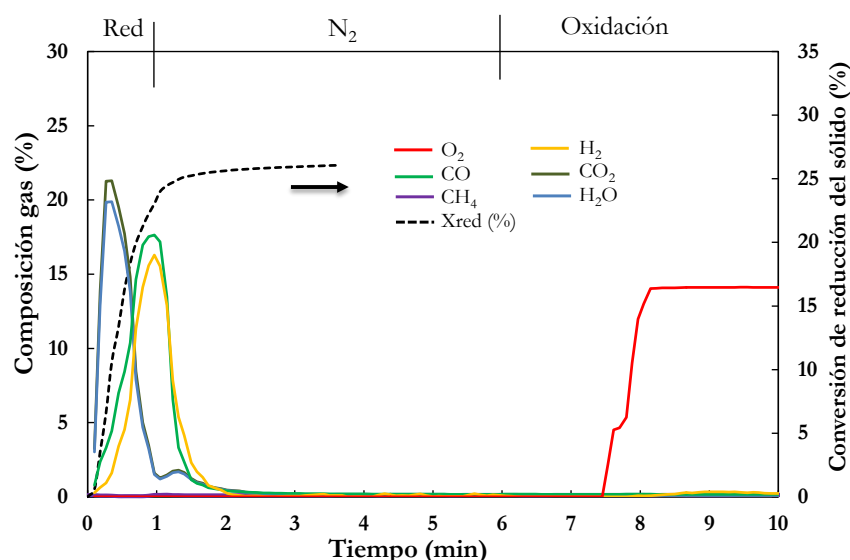


Figura 5.2.- Efecto del tiempo de reducción sobre la distribución de productos gaseosos en un ciclo de reducción-oxidación para el transportador de oxígeno NiO18- α -Al₂O₃. H₂O/diésel=0, T=850 °C, t_{red}=60 s.

Sin embargo, y al contrario que en el caso de etanol, no se observa presencia de CO₂ ni CO en el proceso de oxidación, lo que significa que no se forma carbono en el proceso de reducción. Este hecho puede ser debido a un mecanismo de descomposición del combustible diferente, lo que puede implicar una mayor reactividad del carbono formado en el proceso de gasificación con el agua producida inicialmente en el proceso de reducción, como con el propio transportador. Además, debido a la no deposición de carbono no sería necesaria la alimentación de agua, al contrario que en el caso evaluado con etanol.

5.1.1.2. Efecto del transportador sólido de oxígeno

Una vez determinado que no se forma carbono en el proceso de reducción y que es posible trabajar con tiempos de contacto entre el combustible y el transportador de 60 segundos se analizó la influencia del tipo de transportador en la distribución de productos.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestra la distribución de productos gaseosos obtenida con cada material para un ciclo completo de reducción-oxidación a una temperatura de 850 °C, una relación molar H₂O/diésel=0 y un tiempo de reducción de 60 segundos.

Al igual que cuando se utilizó etanol como combustible, se pueden observar diferencias en la distribución de productos. El transportador de oxígeno preparado sobre γ -Al₂O₃ forma como productos principales H₂ y CO mayoritariamente durante todo el proceso de reducción. Este hecho permite afirmar que las reacciones de reducción con el NiO21- γ -Al₂O₃ son

mayoritariamente selectivas hacia la formación de CO e H₂, tal y como se ha señalado previamente en los capítulos anteriores.

Por otro lado, si se trabaja con NiO18- α Al₂O₃, se obtiene una mezcla de CO₂ y H₂O inmediatamente después de la alimentación del diésel al reactor. Posteriormente aparecen CO e H₂ que son los productos mayoritarios cuando el transportador de oxígeno está más reducido, indicado por una conversión más elevada, debido que aumenta la influencia de las reacciones de reformado, catalizadas por el Ni elemental, y la oxidación parcial del combustible.

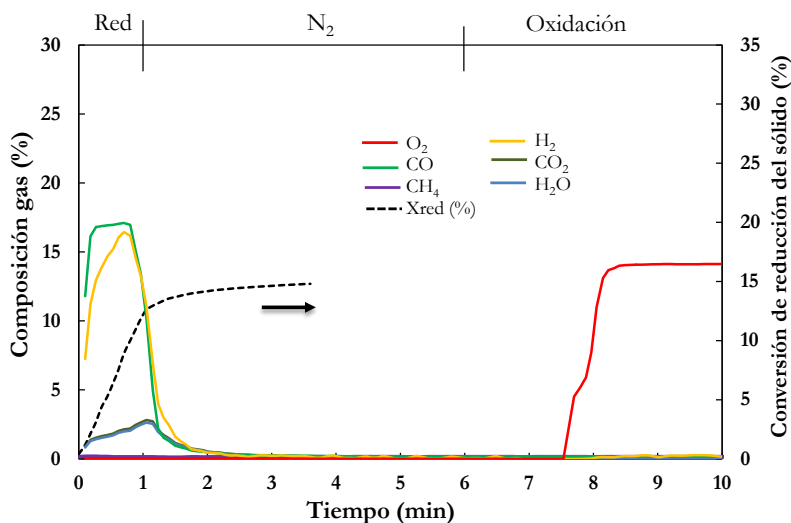


Figura 5.3.- Distribución de productos en fase gas en un ciclo de reducción-oxidación utilizando el transportador de oxígeno NiO21- γ Al₂O₃. T=850 °C, H₂O/diésel=0, t_{red}=60s.

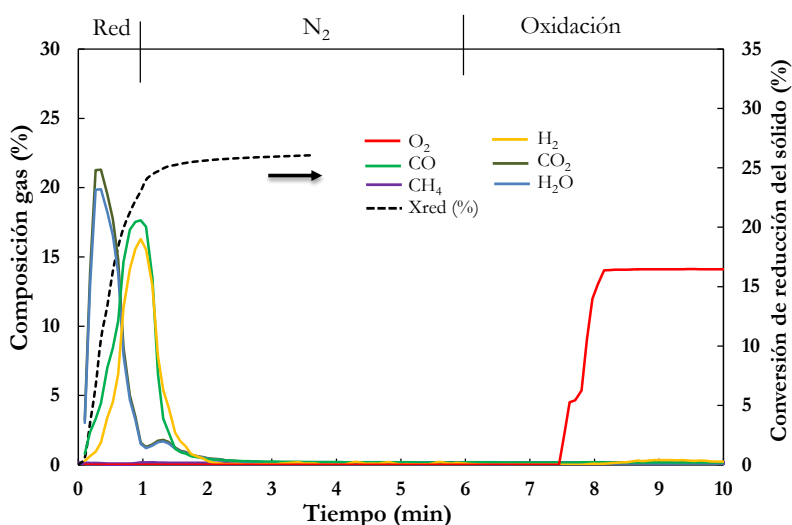


Figura 5.4.- Distribución de productos en fase gas en un ciclo de reducción-oxidación utilizando el transportador de oxígeno NiO18- α Al₂O₃. T=850 °C, H₂O/diésel=0, t_{red}=60s.

Sin embargo, como ya se ha observado trabajando con etanol, no se pueden extrapolar directamente los resultados obtenidos en lecho fluidizado discontinuo a su operación en continuo.

Para ambos transportadores de oxígeno, la conversión del diésel es completa, ya que los balances másicos de C y H muestran que todo el combustible alimentado se ha convertido únicamente en CO, H₂, H₂O y CO₂. En ningún caso se detectó metano ni hidrocarburos más pesados que se hayan podido formar como intermedios de reacción. Por tanto, se puede concluir que la totalidad del diésel alimentado se convierte mediante reacciones tanto con el transportador de oxígeno como con los productos iniciales del proceso de reducción (CO₂ en H₂O) en procesos de gasificación.

En las Figura 5.3 y 5.4 también se muestran las conversiones alcanzadas por el sólido durante el proceso. Obviamente, la conversión aumenta con el tiempo de reacción. Se determinó que, la conversión de reducción alcanzada con el NiO21- γ Al₂O₃ fue algo superior a la mitad de la alcanzada en el NiO18- α Al₂O₃. Este hecho sigue confirmando lo ya comentado previamente en los apartados 3.2.2 y 4.1 en los cuales se indica que en el transportador NiO21- γ Al₂O₃ el níquel está únicamente en forma de espinela, NiAl₂O₄, siendo mucho menos reactiva que el NiO libre [127, 128]. Esta tendencia se repite para todas las condiciones experimentales estudiadas.

5.1.1.3. Efecto de la temperatura

Una vez evaluado el efecto del tipo de transportador de oxígeno, se analizó la influencia de la temperatura en el proceso para ambos materiales. Las Figura 5.5 y 5.6 muestran algunos ejemplos del efecto de la temperatura, para cada uno de los transportadores evaluados, sobre la distribución de productos gaseosos utilizando el mismo tiempo de reducción, 60 segundos.

Como se puede observar, con ambos transportadores de oxígeno se sigue cumpliendo la tendencia general de que los productos de reacción obtenidos trabajando con NiO18- α Al₂O₃ son mayoritariamente CO₂ y H₂O, si bien cuando el transportador de oxígeno está cada vez más reducido aumenta la cantidad de H₂ y CO producido, mientras que los obtenidos trabajando con NiO21- γ Al₂O₃ son CO e H₂ en cualquier caso. Asimismo al aumentar la temperatura de reacción se pueden observar diferencias en la distribución de producto, disminuyendo la concentración de CO e H₂ en todos los casos. Del mismo modo, al aumentar la temperatura la conversión del sólido aumentó en todos los casos.

Finalmente, como puede observarse en las Figura 5.5 y 5.6, no se produce en ningún momento deposición de carbono.

Una vez evaluado el comportamiento de los transportadores de oxígeno y observado la buena reactividad de éstos con diésel comercial en el lecho fluidizado discontinuo se analizó la viabilidad del proceso *CLR* en continuo con diferentes combustibles fósiles.

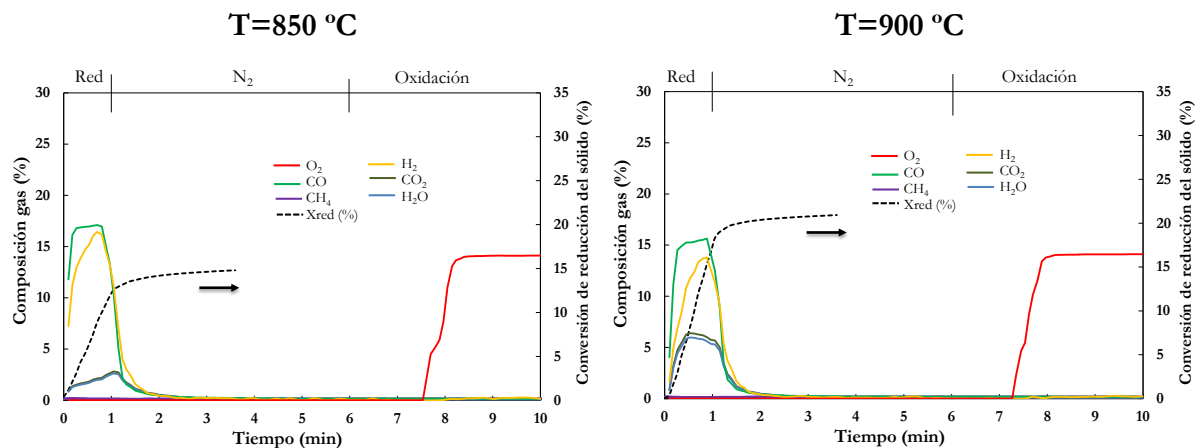


Figura 5.5.- Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos gaseosos en un ciclo de reducción-oxidación para el transportador de oxígeno NiO21- γ Al₂O₃. H₂O/Diésel=0, t_{red} =60 s.

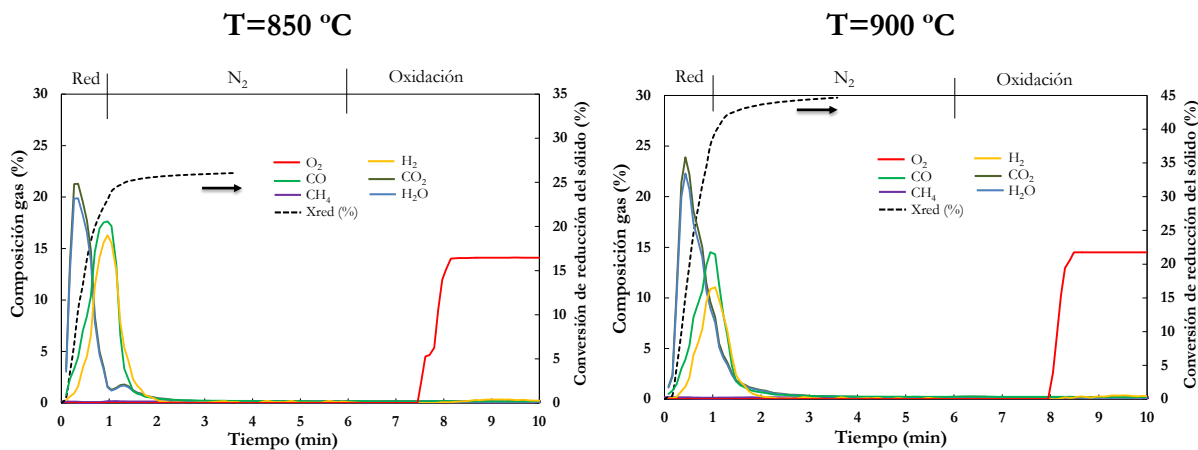


Figura 5.6.- Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos gaseosos en un ciclo de reducción-oxidación para el transportador de oxígeno NiO18- α Al₂O₃. H₂O/Diésel=0, t_{red} =60 s.

5.1.2. Operación en continuo

De forma equivalente a la metodología realizada con etanol, tras operar en el lecho fluidizado discontinuo se opera en continuo para evaluar el proceso *CLR* con este combustible.

5.1.2.1. Reacciones en el proceso CLR

En la Tabla 5.3 se muestran las principales reacciones que pueden encontrarse en el proceso de reformado de diésel comercial para la producción de gas de síntesis, tanto en el RR como en el RO, en base a la composición y fórmula molecular obtenida anteriormente.

De forma equivalente a lo que ocurre en el caso de EtOH comentado en el capítulo anterior, en el RR tiene lugar la oxidación completa del diésel con el NiO, y de compuestos intermedios, para dar CO₂ y H₂O como productos finales (R.5.1-R.5.4). El gas de síntesis puede producirse mediante oxidación parcial (R.5.5) o mediante reformado húmedo (R.5.6-R.5.9) o seco (R.5.10-R.5.11) con la salvedad de que la relación H₂/CO producido es diferente que en el caso de reformado húmedo.

Por otra parte, la descomposición del diésel se basa en la rotura de cadenas de carbono formándose carbono e hidrógeno (R.5.12) con metano como posible compuesto intermedio. Este carbono puede gasificarse en el reactor en presencia de H₂O o CO₂ (R.5.13-R.5.14). Asimismo, la reacción *WGS* está siempre presente en la fase gaseosa (R.5.15).

Por otra parte, en el RO se produce la reacción principal de oxidación de Ni regenerando el transportador de oxígeno a NiO (R.5.16). Sin embargo, en el caso de que se produzca la descomposición del diésel comercial (R.5.12) el carbono formado es transferido al RO junto con el transportador de oxígeno reducido quemándose para dar CO₂ (R.5.17). De forma equivalente al caso del proceso *CLR* de EtOH, la relación O_{NiO}/fuel es el factor que va influir directamente en la composición del gas de síntesis obtenido a la salida del proceso *CLR*. En la Figura 5.7 se muestra dicha composición en el equilibrio termodinámico sin alimentación de agua al RR, obtenido mediante el software HSC Chemistry 6.1 [134], en función del parámetro O_{NiO}/diésel.

Tabla 5.3.- Principales reacciones que tiene lugar utilizando diésel como combustible.

Reacciones en el Reactor de Reducción (RR)	$\Delta H_{900\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (kJ/mol)	
Oxidación completa:		
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 44 \text{NiO} \leftrightarrow 44 \text{Ni} + 15 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$	989.8	(R.5.1)
$\text{CH}_4 + 4 \text{NiO} \rightarrow 4 \text{Ni} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	135.6	(R.5.2)
$\text{H}_2 + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	-14.3	(R.5.3)
$\text{CO} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$	-48.5	(R.5.4)
Oxidación parcial:		
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 15 \text{NiO} \rightarrow 15 \text{Ni} + 15 \text{CO} + 14 \text{H}_2$	1938.8	(R.5.5)
Reformado húmedo catalizado por Ni ⁰		
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 15 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{CO} + 29 \text{H}_2$	2158.7	(R.5.6)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 30 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{CO}_2 + 44 \text{H}_2$	1634.9	(R.5.7)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	229.6	(R.5.8)
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	193.7	(R.5.9)
Reformado seco catalizado por Ni ⁰		
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 15 \text{CO}_2 \rightarrow 30 \text{CO} + 14 \text{H}_2$	2682.5	(R.5.10)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	262.7	(R.5.11)
Rotura de cadenas de carbono		
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} \leftrightarrow 15 \text{C} + 14 \text{H}_2 \text{ (+CH}_4\text{)}$	119.8	(R.5.12)
Gasificación de Carbono		
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	135.8	(R.5.13)
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	172.8	(R.5.14)
Water-gas shift (WGS)		
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-34.2	(R.5.15)
Reacciones en el Reactor de Oxidación (RO):		
$\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (aire)} \rightarrow \text{NiO} \text{ (+ N}_2\text{ +O}_2\text{)}$	-234.3	(R.5.16)
Combustión de Carbono		
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-392.7	(R.5.17)

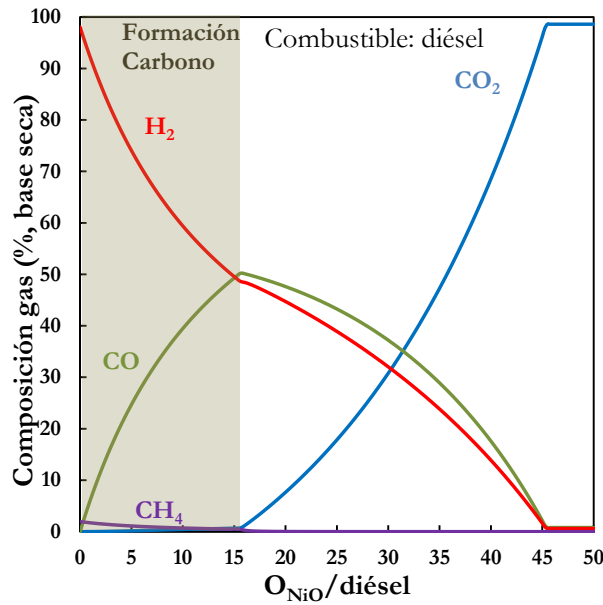


Figura 5.7.- Distribución de productos en el equilibrio termodinámico en función de la relación molar oxígeno transferido-diésel alimentado ($O_{NiO}/diésel$). $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $H_2O/diésel=0$.

Esta relación se define mediante un balance de oxígeno como:

$$\frac{O_{NiO}}{diésel} = \frac{2 \cdot F_{O_2,IN} - 2 \cdot F_{O_2,OUT} - 2 \cdot F_{CO_2}}{F_{diésel}} \quad (e.5.1)$$

donde, recordando $F_{O_2,IN}$ es el flujo molar de oxígeno alimentado al RO, $F_{O_2,OUT}$ es el flujo molar de oxígeno a la salida del RO y $F_{diésel}$ es el flujo molar de diésel alimentado a la entrada del RR. $F_{CO_2,OUT}$ representa el flujo molar de CO_2 obtenido a la salida del RO producido por la combustión del carbono (R.5.17) en aquellos casos donde se produzca la descomposición de éste en el RR, indicados en la Figura 5.7 mediante la zona sombreada.

En base al valor que tome el parámetro $O_{NiO}/diésel$ se producirán en mayor o menor medida las diferentes reacciones indicadas previamente en el apartado anterior. En el caso de que el valor de $O_{NiO}/diésel$ sea igual o superior a 44 se estaría alimentando al RR una cantidad de oxígeno igual o superior a la necesaria para combustión completa (R.5.1).

En el caso de que el valor $O_{NiO}/diésel$ tome valores entre 15 y 44 se estaría alimentando la cantidad de oxígeno necesaria para que se produjeran las reacciones de combustión parcial, reformado y en menor proporción las reacciones de combustión completa (R.5.1-R.5.11), junto con la reacción WGS (R.5.15). En el caso de que el valor $O_{NiO}/diésel$ tome valores

inferiores a 15 se estaría alimentando una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produjera la reacción parcial del diésel. En este caso se da la reacción de rotura de cadenas de carbono, (R.5.12) obteniéndose deposición de carbono en el RR y CO_2 en el RO (R.5.17).

5.1.2.2. Condiciones de operación

En base a los resultados obtenidos con EtOH operando en continuo, se ha determinado que al operar controlando la cantidad de oxígeno en la entrada del RO la composición de gas de síntesis es independiente del transportador sólido de oxígeno utilizado. Por ello, y debido a que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a altas temperaturas y elevados tiempos de operación se convierte a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se va a utilizar como transportador de oxígeno en la planta piloto el NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Asimismo, en el caso de los experimentos realizados con los combustibles fósiles, diésel y aceite, la metodología que se utilizó fue la indicada en el apartado 3.5.2 mediante el control de la cantidad de oxígeno alimentado al RO. En base a la experiencia obtenida previamente utilizando EtOH como combustible, se ha determinado que este método permite obtener relaciones oxígeno-combustible más bajas que modificando la circulación de sólido sin problemas operacionales en la unidad.

El flujo total de entrada de diésel fue en todos los casos de ≈ 50 g/h (equivalente a $5 \text{ L}_\text{N}/\text{h}$), lo que implica una potencia en planta de ≈ 635 Wt. El diésel se alimentó mediante una bomba peristáltica a un evaporador el cuál se calentó a 500°C , lo que garantizó la evaporación completa del mismo, en base a su curva de destilación, y sin formación de carbono. Esto se comprobó calentando el evaporador a una temperatura $\sim 800^\circ\text{C}$ tras finalizar la operación con la planta piloto haciendo pasar aire por el mismo y sin detectar CO_2 a la salida. En la Tabla 5.4 se muestran todos los experimentos realizados en la planta para evaluar la viabilidad del proceso CLR utilizando diésel comercial como combustible.

Además de los experimentos realizados únicamente con diésel, también se realizaron otros alimentando H_2O y CO_2 con diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}$ y/o $\text{CO}_2/\text{diésel}$. Gracias a ello se evaluaron los procesos de reformado húmedo (*Steam-CLR*), reformado seco (*Dry-CLR*) y la combinación de ambos (*Steam-Dry CLR*). Para ello, se realizaron tres experimentos con diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ a la entrada del RR, manteniendo constante la relación molar total (H_2O y/o CO_2)-diésel en el RR igual a 15. En el caso de la evaluación del efecto de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}$ en el proceso, el agua se alimentó mediante una segunda bomba peristáltica al mismo evaporador calentado a 500°C al que se alimenta el diésel.

Tabla 5.4.- Condiciones de operación utilizadas en la planta ICB-CSIC-liq1 con diésel para el transportador de oxígeno NiO18- α -Al₂O₃.

N° Test	T _{RR} (°C)	diésel (g/h)	Ag. reformado	Ag. reformado/diésel (mol/mol)	F _S (kg/h)	F _{O₂,IN} (L _N /h)	O _{NiO} /diésel (mol/mol)
1	900	50	H ₂ O	0	9.6	231.0	5.3
2	900	50	H ₂ O	0	9.6	66.0	3.0
3	900	50	H ₂ O	0	9.6	44.0	2.4
4	900	50	H ₂ O	0	9.6	38.5	1.9
5	900	50	H ₂ O	0	9.6	22.0	1.1
6	900	50	H ₂ O	15	11.6	231.0	5.0
7	900	50	H ₂ O	15	11.6	66.0	3.0
8	900	50	H ₂ O	15	11.6	44.0	2.4
9	900	50	H ₂ O	15	11.6	38.5	1.8
10	900	50	H ₂ O	15	11.6	22.0	1.1
11	900	50	CO ₂	15	11.9	231.0	4.8
12	900	50	CO ₂	15	11.9	66.0	2.9
13	900	50	CO ₂	15	11.9	44.0	2.3
14	900	50	CO ₂	15	11.9	38.5	1.8
15	900	50	CO ₂	15	11.9	22.0	0.9
16	900	50	H ₂ O:CO ₂	1:2 *	10.0	44.0	4.9
17	900	50	H ₂ O:CO ₂	1:1 *	10.0	44.0	2.9
18	900	50	H ₂ O:CO ₂	2:1 *	10.0	44.0	2.3

* La relación (H₂O+CO₂)/diésel igual a 15. Con diferentes relaciones H₂O:CO₂.

De forma similar que en los experimentos realizados con EtOH, la corriente de aire primario se diluyó con N₂ para conseguir el caudal de oxígeno deseado, manteniendo constante en todos los experimentos el flujo total de entrada al RO igual a 1100 L_N/h.

Cada uno de los experimentos indicados en la Tabla 5.4 corresponde al menos a 45 minutos de operación en estado estacionario, dando un total de 40 horas de operación a alta temperatura, de las cuales ~22 horas corresponden a operación con alimentación de diésel a la unidad.

5.1.2.3. Efecto de la relación O_{NiO}/diésel

El parámetro principal en un proceso *CLR* es la relación molar del oxígeno reaccionado con el combustible por mol de éste alimentado al sistema O_{NiO}/diésel. Todos los experimentos correspondientes a este estudio se realizaron con un flujo de diésel comercial de 50 g/h y variando el flujo de oxígeno a la entrada del RO entre 22 y 231 mol/h, lo que equivale a un intervalo de concentración de O₂ en la entrada de entre 2-21% en volumen.

En la Figura 5.8 se muestra el efecto de la relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$ sobre la distribución de productos a la salida del RR, a una temperatura de 900 °C y sin alimentación de H_2O ni CO_2 . Asimismo se comparan los resultados experimentales, representados mediante los puntos coloreados, con los datos teóricos correspondientes al equilibrio termodinámico, representado mediante las diferentes líneas continuas, los cuales se calcularon con el software HSC Chemistry 6.1 [134] aplicando el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

En todos los casos evaluados no se detectó ningún hidrocarburo a la salida del RR. Además se realizaron los correspondientes balances de materia a la unidad, encontrándose una conversión completa del diésel.

Se puede observar que para valores superiores a 44 nos encontramos en condiciones de combustión, siendo la composición de salida del RR básicamente CO_2 y H_2O . Si se disminuye la relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$ se produce un aumento de concentración de H_2 , CO y CH_4 y una disminución en la concentración de CO_2 (y de agua). Este hecho se debe al aumento de contribución de las reacciones de oxidación parcial (R.5.5) y reformado (R.5.6-R.5.11) frente a las de combustión completa (R.5.1-R.5.4) en el proceso global. La presencia de pequeñas concentraciones de metano se debe a que es un posible intermedio de descomposición del diésel.

Asimismo, se obtuvo N_2 puro a la salida del RO excepto en el test 5, con una relación $O_{NiO}/\text{diésel}$ muy baja. Si la relación $O_{NiO}/\text{diésel}$ alcanza valores inferiores a 15 se trabaja con defecto de oxígeno con respecto al reformado/oxidación parcial, (R.5.5), lo que implica la formación de carbono a través de la reacción de rotura de cadenas de carbono (R.5.12). Esto se observó por la detección de CO_2 a la salida del RO, producto de la combustión del carbono (R.5.17) transferido desde el RR al RO, y por un aumento de la concentración de H_2 a la salida del RR.

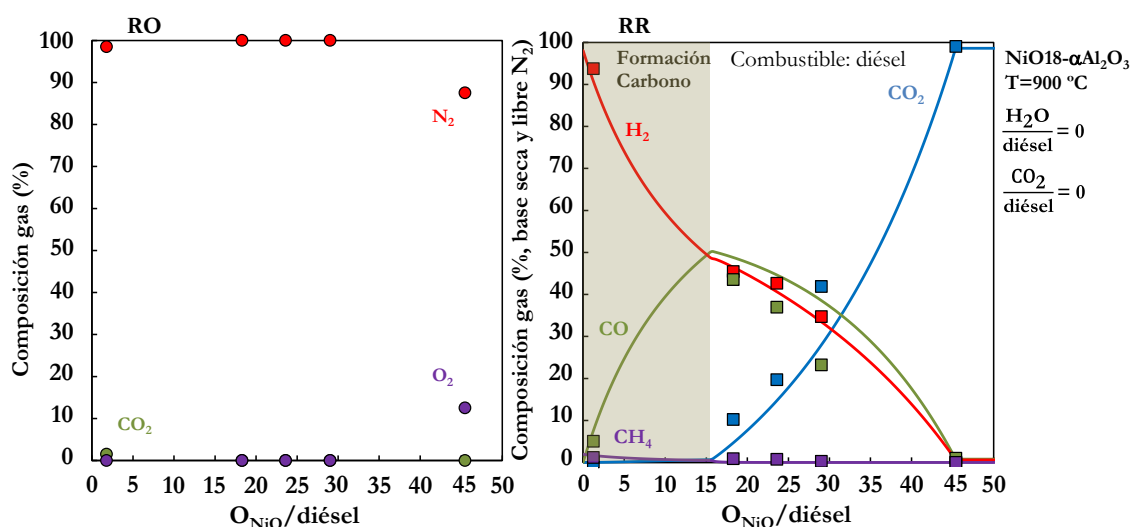


Figura 5.8.- Distribución de productos experimentales en base seca y equilibrio termodinámico en función de la relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$.

5.1.2.4. Efecto de la relación $H_2O/\text{diésel}$

Posteriormente se alimentó H_2O para ver su efecto en la producción de gas de síntesis y cómo influye el reformado húmedo en el proceso. Tests realizados en el reactor de lecho fluidizado discontinuo mostraron que con diésel no se producía deposición de carbono en las condiciones utilizadas. Sin embargo, al operar en continuo con relaciones molares $O_{NiO}/\text{diésel}$ bajas se ha observado la formación de carbono. Por lo tanto el objetivo de alimentar agua en la unidad ICB-CSIC-liq1 es poder trabajar a relaciones molares $O_{NiO}/\text{diésel}$ menores, lo que teóricamente aumentaría la producción de hidrógeno. Para ello se alimentó una relación molar $H_2O/\text{diésel}$ de 15 al RR. En la Figura 5.9 se muestra el efecto de la relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$ sobre la distribución de productos de salida del reactor RR y sobre el equilibrio termodinámico a una temperatura de 900 °C con alimentación de agua.

Se observa que la alimentación de H_2O a la entrada del RR evita la formación de carbono a bajas relaciones $O_{NiO}/\text{diésel}$ (<15) debido a la reacción de gasificación con agua (R.5.13) y en menor medida a la reacción de gasificación de *Boudouard* (R.5.14). Del mismo modo se observa que dicho aumento produce una disminución en la concentración de CO y un aumento en las de H_2 y CO_2 , debido principalmente al efecto de la reacción *WGS* (R.5.15) y a la reacción de reformado húmedo catalizada por el Ni elemental (R.5.6-R.5.9). Dichas variaciones en la composición del gas producido implican una modificación en la relación molar H_2/CO del gas de síntesis obtenido. Esta relación varía desde 1 en el caso de no utilizar ningún agente gasificante a ~ 2 en el caso de alimentar al RR una relación molar $H_2O/\text{diésel}$ de 15.

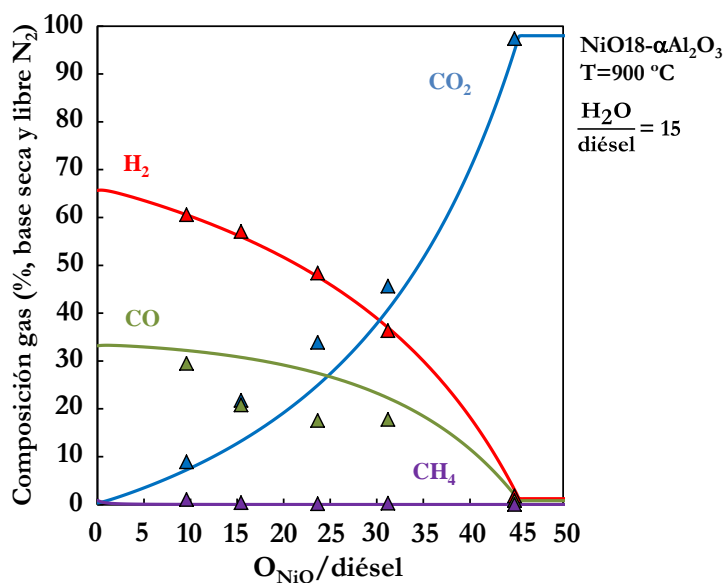


Figura 5.9.- Distribución de productos experimentales en base seca y equilibrio termodinámico en función de la relación molar O_{NiO}/diésel.

Por otra parte, cabe destacar que, en todos los casos, el H₂ producido está muy cerca a los calculados teóricamente en el equilibrio termodinámico.

5.1.2.5. Efecto de la relación CO₂/diésel

Para estudiar el efecto del reformado seco en el proceso se realizaron tests alimentando CO₂ como agente de reformado con una relación CO₂/diésel en la entrada del RR igual a 15. En la Figura 5.10 se muestra el efecto de la relación molar O_{NiO}/diésel sobre la distribución de productos de salida del reactor RR a una temperatura de 900 °C.

Si compara la distribución de producto en los casos de reformado húmedo y seco ($H_2O/diésel=15$ y $CO_2/diésel=15$, respectivamente), todo ello respecto al equilibrio termodinámico para ambos casos, se observa que un aumento en el contenido de CO₂ a la entrada del reactor produce una disminución en la concentración de H₂ y un aumento de CO y CO₂ debido a las reacciones de reformado seco (R.5.10-R.5.11). Concretamente, se puede observar cómo se produce un aumento de la producción de CO y una disminución de H₂ en el equilibrio termodinámico. Esto hace que la relación molar H₂/CO del gas de síntesis obtenido en este apartado se haya invertido con respecto a la alimentación de H₂O, desde ≈ 2 hasta tomar valores de ≈ 0.5 .

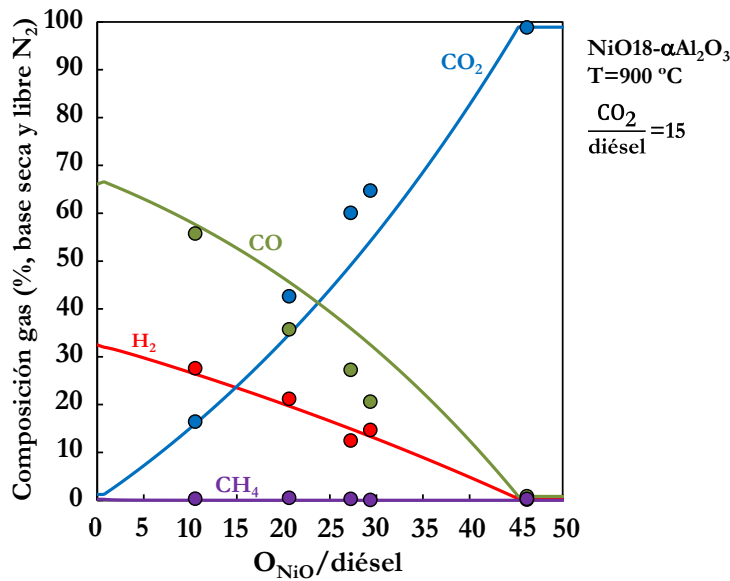


Figura 5.10.- Distribución de productos experimentales y equilibrio termodinámico en función de la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{diésel}$.

Del mismo modo que en el caso anterior de alimentación de agua, alimentando CO_2 a la entrada del RR se consigue evitar la formación de carbono a bajas relaciones $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{diésel}$ (<15). Esto se debe a la reacción de gasificación de *Boudouard* (R.5.14), debido a la mayor presencia de CO_2 en el RR y en menor medida la de gasificación con agua (R.5.13). Este hecho y la menor influencia de las reacciones de reformado seco (R.5.10-R.5.11) hacen que aumente la concentración de CO y CO_2 y disminuya en la de H_2 .

Por último se puede observar que las composiciones de gas de síntesis obtenidas experimentalmente están cercanas a las definidas por el equilibrio termodinámico.

5.1.2.6. Efecto de la relación molar $(\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2)/\text{diésel}$

Se ha determinado que la alimentación tanto de H_2O como de CO_2 en procesos *CLR* implica una variación de la relación molar H_2/CO producida a partir de las reacciones de reformado (R.5.6-R.5.11) y la reacción *WGS* (R.5.15) y evitan la formación de carbono mediante las reacciones de gasificación (R.5.13-R.5.14) trabajando con una temperatura en el RR de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

La ventaja que presenta la posibilidad de modificar la relación H_2/CO del gas de síntesis es que sería posible obtener cualquier relación H_2/CO deseada para producir específicamente diferentes hidrocarburos y alcoholes a partir de reacciones de Fischer-Tropsch, en las cuales se requieren relaciones H_2/CO entre 0.2 y 3 [140, 141, 142, 143]. Concretamente un valor

igual a 3 se utiliza para la síntesis de metanol, un valor de 2.5 para la producción de etanol y un valor igual a 2 permite la formación de alquenos y alcoholes. Asimismo, valores inferiores a 2 se requieren para la formación de alcanos; concretamente la relación H_2/CO más común en estos casos es igual a 1 a temperaturas menores de 700 °C. Valores por debajo de 1 son también utilizados para reacciones específicas de síntesis química, especialmente en la formación de hidrocarburos de cadena larga.

La alimentación de agua ha mostrado que se pueden obtener relaciones H_2/CO en el gas de síntesis producido superiores a 1. Por otra parte si se inyecta CO_2 las relaciones molares H_2/CO que se pueden obtener son inferiores a 1, todo ello a partir de valores de $O_{NiO}/diésel$ inferiores a 20. Esto nos hizo plantear la posibilidad de utilizar ambos agentes de reformado con el objetivo de determinar la viabilidad de obtener relaciones H_2/CO específicas en el proceso *CLR* y en concreto una relación molar H_2/CO de 1 sin deposición de carbono, tal como sí ocurre en el caso de no utilizar ningún agente de reformado, ver apartado 5.1.2.3. Para comprobarlo se utilizaron diferentes relaciones molares $H_2O:CO_2$ en el RR, manteniendo constante el número total de moles de agentes de reformado (H_2O+CO_2) por mol de diésel alimentado y con un valor de 15. Para llevar a cabo los experimentos y que los resultados puedan ser comparables entre ellos y con los obtenidos anteriormente en los apartados 5.1.2.4 y 5.1.2.5, se mantuvieron constantes el resto de variables de operación, y especialmente la relación $O_{NiO}/Diésel$, la cual se mantuvo constante a un valor constante de ≈ 19 . La temperatura se mantuvo constante en 900 °C con un flujo de diésel de ≈ 50 g/h y una velocidad de circulación de sólidos de 10 kg/h, utilizando el transportador de oxígeno $NiO_{18}-\alpha-Al_2O_3$.

En la Figura 5.11 muestra la composición del gas de síntesis obtenido para las diferentes relaciones $H_2O:CO_2$ yendo, desde la alimentación únicamente de CO_2 hasta la alimentación únicamente de agua. Además se muestran los moles totales producidos de gas de síntesis (H_2+CO) producidos por mol de diésel. Como referencia también se muestra el gas de síntesis producido sin la alimentación de H_2O ni CO_2 al proceso. Dichos valores se determinaron en base a las composiciones de producto obtenidas en cada experimento llevado cabo con una relación $O_{NiO}/diésel$ constante ≈ 19 tras 45 minutos de operación en estado estacionario en la planta piloto. Se puede observar como un aumento de la cantidad de agua alimentada implica un aumento de H_2 producido y una disminución en la producción de CO .

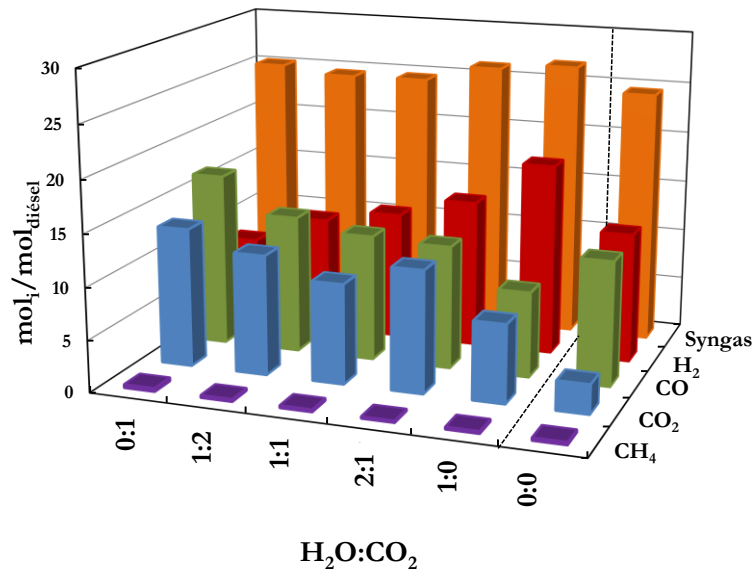


Figura 5.11.- Distribución de productos y producción total de gas de síntesis (H₂+CO) por mol de diésel alimentado para diferentes relaciones H₂O:CO₂ alimentadas. NiO18- α Al₂O₃, T=900 °C, (H₂O+CO₂)/diésel=15. O_{NiO}/diésel=19.

Dichas variaciones son directamente proporcionales, ya que la cantidad de gas de síntesis (H₂+CO) se mantiene prácticamente constante en la mayoría de los casos. Por otra parte, en la Figura 5.12.a se muestra la relación H₂/CO producida para cada caso respecto a la relación $\frac{H_2O}{H_2O+CO_2}$ alimentada a la entrada del reactor de reducción, comparada con la teórica que se obtendría en base a las reacciones de reformado (R.5.6-R.5.11). Esta relación se varió entre 0 y 1 con lo que se consiguió cubrir todo el rango desde el proceso *CLR* de reformado húmedo hasta el reformado seco. Los puntos representan los resultados experimentales con una relación (H₂O+CO₂)/diésel igual a 15 y O_{NiO}/diésel igual a 19. Las líneas representan las relaciones molares H₂/CO teóricas dadas por el equilibrio termodinámico para diferentes relaciones (H₂O+CO₂)/diésel.

Se observa como todos los valores experimentales son muy cercanos a los que dictan los cálculos teóricos basados en los equilibrios termodinámicos en cada caso. Esto significa que se puede obtener cualquier relación molar entre 0.25 y 2.5, utilizando la relación $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ adecuada. Los puntos recuadrados indicados en la Figura 5.12.a corresponden con los puntos mostrados en la siguiente Figura 5.13, los cuales corresponden con el proceso *Dry-CLR*, *Steam-CLR* y *Steam-dry CLR* y la necesidad de recircular y alimentar CO_2 y H_2O en cada caso. Asimismo, se puede observar que el intervalo posible de H_2/CO aumenta al aumentar la relación $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)/\text{diésel}$. Asimismo, se puede obtener la misma relación H_2/CO con diferentes combinaciones $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)/\text{diésel}$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$. La elección de la mejor combinación se debe basar en el balance de energía y en los costes asociados al proceso global de producción de hidrógeno. Estos van a depender de los flujos de alimentación y recirculación de los gases de reformado a la entrada del RR.

En las Figura 5.12 y 5.13 se muestran los flujos necesarios para cada una de las relaciones, determinándose que existen condiciones de operación en las cuales es suficiente recircular gases de reformado producidos en el propio proceso (zona sombreada de naranja). Existe una zona interesante a bajas relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ la cual es válida para síntesis químicas específicas, en las cuales se requiere la alimentación de CO_2 externo al sistema. Por lo tanto, este proceso permite la revalorización de CO_2 en productos de alto valor añadido. Este uso de CO_2 adicional aumenta al aumentar la relación molar $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)/\text{diésel}$ en el RR, lo que significa que el uso del proceso *Steam-dry CLR* permite la producción de un amplio intervalo de valores de H_2/CO para futuras síntesis químicas.

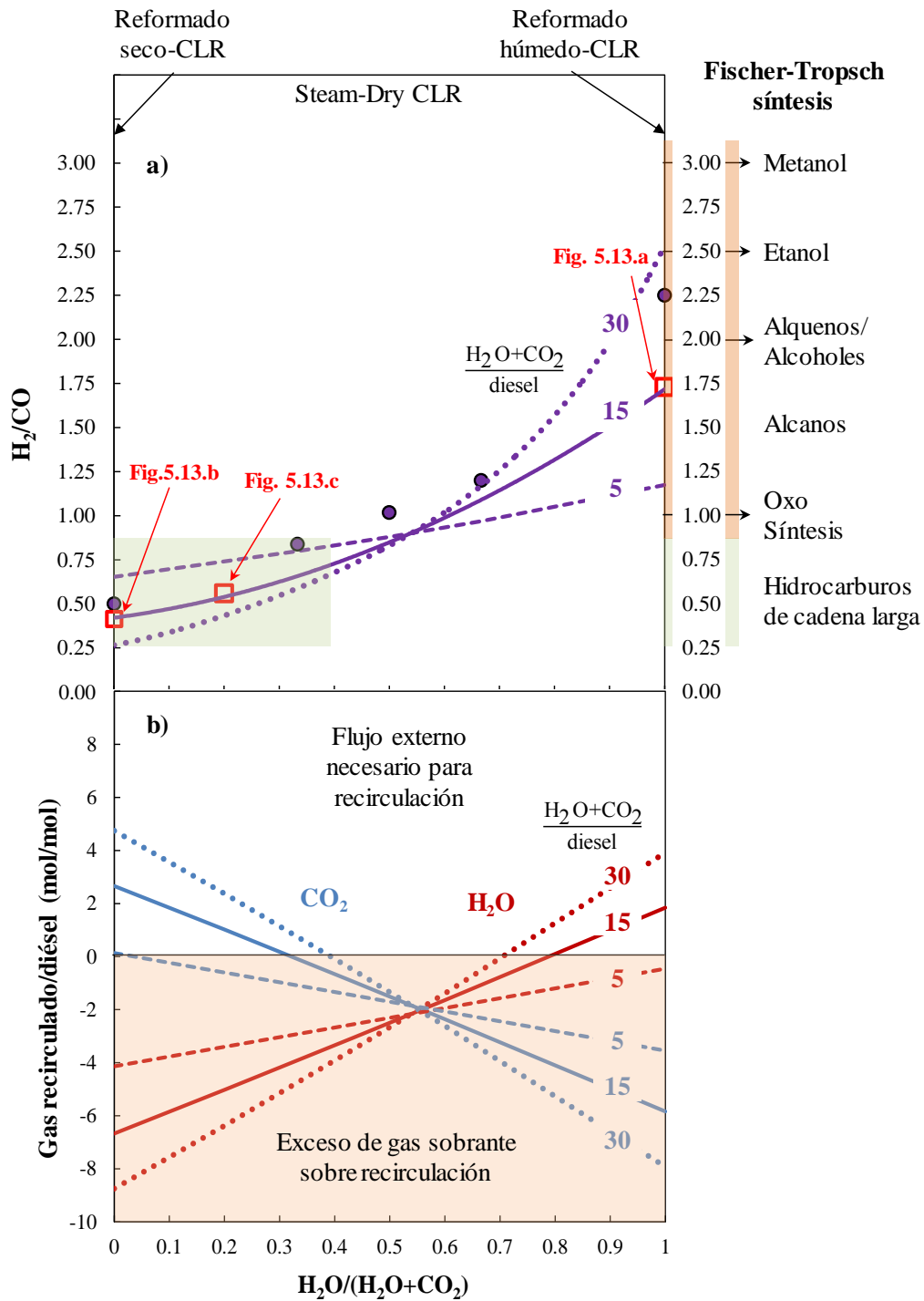


Figura 5.12.- Relación H_2/CO y necesidad de gas de reformado en un proceso *Steam-dry* CLR en función de la relación molar $H_2O/(H_2O+CO_2)$ para diferentes $(H_2O+CO_2)/diésel$. $T=900\text{ }^{\circ}C$, $O_{NiO}/diésel=19$. Puntos: resultados experimentales.

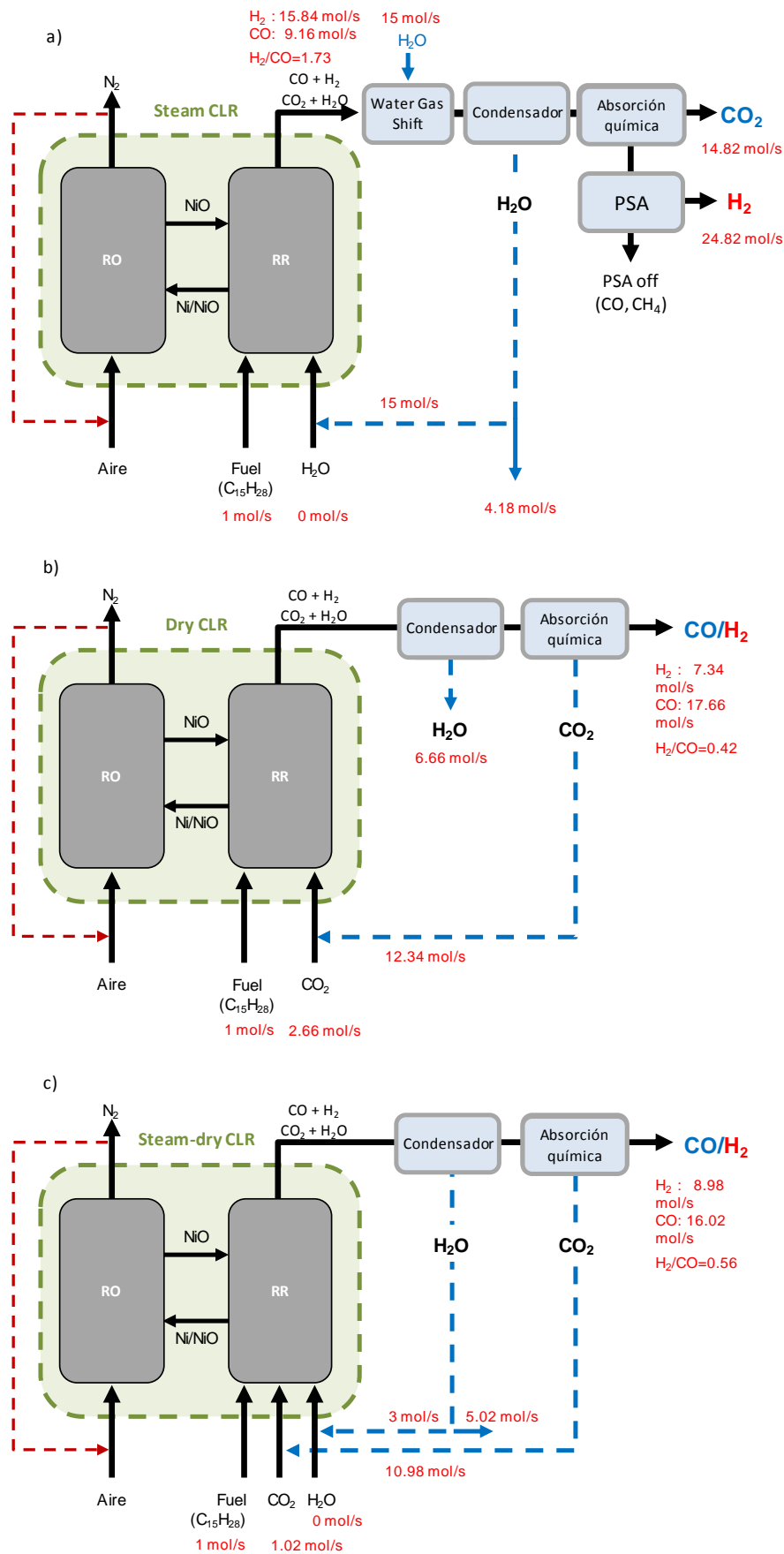


Figura 5.13.- Esquemas de producción de H_2 o gas de síntesis para los procesos: a) *Steam-CLR*. b) *dry-CLR*. c) *Steam-dry CLR*.

5.2. Aceite Mineral

En base a la experiencia adquirida y los buenos resultados obtenidos utilizando líquidos en el proceso *CLR* en continuo, se planteó la utilización de hidrocarburos más pesados. Con ello se consigue avanzar en el estudio de viabilidad del proceso *CLR* utilizando otros posibles residuos pesados de refinería. Para ello se consideró la utilización de un aceite mineral lubricante de motor. Este aceite es una mezcla compleja de hidrocarburos pesados con cadenas de carbono que varían entre C15 y C25. En la Tabla 5.5 se muestra el análisis elemental del aceite mineral utilizado. Hay que tener en consideración a la hora de trabajar con aceites lubricantes la presencia de azufre en su composición, lo que puede afectar negativamente al transportador de oxígeno envenenándolo y, en consecuencia, disminuir o eliminar la capacidad de transporte de oxígeno y su capacidad catalítica, aunque esto va a ser común para todos los residuos pesados de refinería.

En base a estos resultados se determina la fórmula empírica media siendo similar a la obtenida anteriormente para el diésel, CH_2 . Asimismo, se determinó experimentalmente la curva de destilación para poder obtener la composición aproximada del aceite y suponer una fórmula molecular media que represente al combustible. La metodología de obtención de la curva de destilación se basó en la norma ISO 3405:2011 [126], explicada en el apartado 3.1.

En la Figura 5.14 se muestra la curva de destilación y las temperaturas a las que se evaporan los diferentes hidrocarburos. De forma equivalente al caso del diésel comercial, el aceite mineral es una mezcla de parafinas y compuestos cíclicos y aromáticos. En base a las curvas de destilación y al análisis elemental se puede obtener un hidrocarburo representativo del aceite, de forma similar al procedimiento llevado a cabo con diésel. El hidrocarburo que coincide con el 50% destilado y cumple la fórmula empírica obtenida con el análisis elemental es el seleccionado como representativo del aceite mineral. En la Tabla 5.6 se muestra la posible composición de este aceite.

Tabla 5.5.- Análisis elemental del aceite mineral lubricante.

	% peso
C	84.8
H	14.1
N	0.2
S	0.9

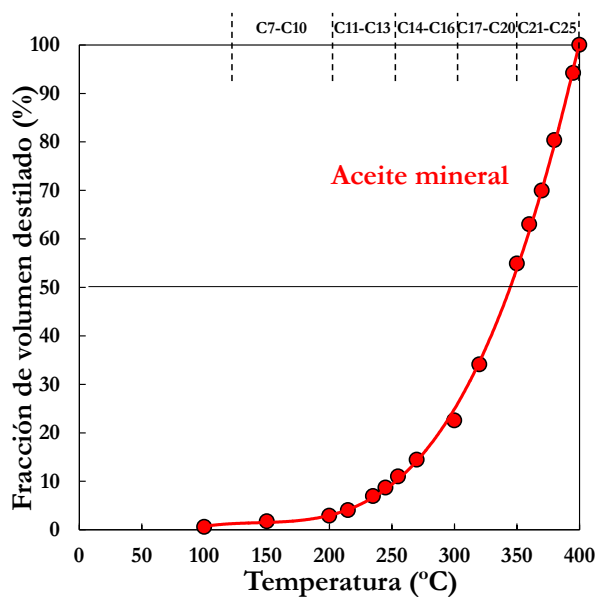


Figura 5.14.- Curva de destilación del aceite lubricante mineral.

Tabla 5.6.- Compuestos considerados en la composición del aceite mineral lubricante.

Nombre	Fórmula	T ^a	% vol.	Nombre	Fórmula	T ^a	% vol.
tolueno	C ₇ H ₈	111	0.4	n-decilciclohexano	C ₁₆ H ₃₂	298	2.25
etilbenceno	C ₈ H ₁₀	136	0.2	n-decilbenceno	C ₁₆ H ₂₆	298	2.25
o-xileno	C ₈ H ₁₀	144	0.2	n-heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	302	1.8
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	174	0.4	n-undecilciclohexano	C ₁₇ H ₃₄	313	2.3
n-pentilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	180	0.2	n-undecilbenceno	C ₁₇ H ₂₈	313	2.3
n-undecano	C ₁₁ H ₂₄	196	0.8	n-octadecano	C ₁₈ H ₃₈	316	2.2
n-pentilciclohexano	C ₁₁ H ₂₂	204	0.6	n-dodecilbenceno	C ₁₈ H ₃₀	328	3.3
n-heptilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄	224	1	n-dodecilciclohexano	C ₁₈ H ₃₆	328	3.3
n-octilciclopentano	C ₁₃ H ₂₆	224	1	n-nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	336	4.7
n-hexilbenceno	C ₁₂ H ₁₈	226	0.2	n-tridecilbenceno	C ₁₉ H ₃₂	341	3.2
n-tridecano	C ₁₃ H ₂₈	235	1.3	n-tridecilciclohexano	C ₁₉ H ₃₈	342	0.9
n-heptilciclohexano	C ₁₃ H ₂₆	245	1.5	n-eicosano	C ₂₀ H ₄₂	344	1.6
n-heptilbenceno	C ₁₃ H ₂₀	246	0.3	n-tetradecilbenceno	C ₂₀ H ₃₄	354	7.8
n-tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	254	1.6	n-tetradecilciclohexano	C ₂₀ H ₄₀	355	1.5
n-nonilciclopentano	C ₁₄ H ₂₈	262	2	n-pentadecilbenceno	C ₂₁ H ₃₆	366	8
n-octilbenceno	C ₁₄ H ₂₂	264	0.6	n-docosano	C ₂₂ H ₄₆	369	2.5
n-pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	271	2	n-hexadecilbenceno	C ₂₂ H ₃₈	378	8.5
n-nonilciclohexano	C ₁₅ H ₃₀	281	2.9	n-tricosano	C ₂₃ H ₄₈	380	2.5
n-nonilbenceno	C ₁₅ H ₂₄	282	0.6	n-tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	391	11
n-hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	287	1.6	n-pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	402	8

En base a esta posible composición, el análisis elemental y la curva de destilación se ha supuesto un hidrocarburo medio representativo del aceite mineral utilizado: $C_{19}H_{38}$ con un peso molecular igual a 266 g/mol.

5.2.1. Operación en continuo

En base a la caracterización comentada en el apartado 5.1 se pueden conocer las reacciones principales que se dan en el RR. Las reacciones que se dan en el RO son las mismas en todos los casos *CLR*, independientemente del combustible utilizado: la reacción de regeneración del transportador de oxígeno y la combustión de carbono, en los casos en que éste se forme en el RR.

5.2.1.1. Reacciones en el proceso CLR

Como ya se ha indicado con el EtOH y el diésel comercial anteriormente en el proceso *CLR* se deben tener en cuenta las diferentes reacciones que se pueden producir tanto en el RR como en el RO. Un gran número de estas reacciones son iguales a las mostradas en la Tabla 5.3 para el diésel. En la Tabla 5.7 se muestran las reacciones más importantes que pueden encontrarse en el proceso de reformado del aceite mineral para la producción de gas de síntesis.

Tabla 5.7.- Principales reacciones que tiene lugar utilizando aceite mineral como combustible.

Reacciones en el Reactor de Reducción (RR):	$\Delta H_{900\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (kJ/mol)	
Oxidación completa		
$C_{19}H_{38(g)} + 57\text{ NiO} \leftrightarrow 57\text{ Ni} + 19\text{ CO}_2 + 19\text{ H}_2\text{O}$	1468.2	(R.5.18)
Oxidación parcial		
$C_{19}H_{38(g)} + 19\text{ NiO} \rightarrow 19\text{ Ni} + 19\text{ CO} + 19\text{ H}_2$	2688.7	(R.5.19)
Reformado húmedo catalizado por Ni ⁰		
$C_{19}H_{38(g)} + 19\text{ H}_2\text{O} \rightarrow 19\text{ CO} + 38\text{ H}_2$	2967.3	(R.5.20)
$C_{19}H_{38(g)} + 38\text{ H}_2\text{O} \rightarrow 19\text{ CO}_2 + 57\text{ H}_2$	2303.8	(R.5.21)
Reformado seco catalizado por Ni ⁰		
$C_{19}H_{38(g)} + 19\text{ CO}_2 \rightarrow 38\text{ CO} + 19\text{ H}_2$	3500.9	(R.5.22)
Rotura de cadenas de carbono		
$C_{19}H_{38(g)} \leftrightarrow 19\text{ C} + 19\text{ H}_2 (+\text{CH}_4)$	384.7	(R.5.23)

Se puede observar que las reacciones que se ven modificadas con respecto al diésel (Tabla 5.3) son las de oxidación completa y parcial (R.5.18 y R.5.19), las reacciones de reformado (R.5.20-R.5.21) y las de rotura de cadenas de carbono (R.5.23).

La presencia de azufre en el líquido implica que haya que considerar la posibilidad de formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y la desactivación del Ni al reaccionar con dicho compuesto (Ni_2S_3), de forma similar a lo que ocurre con metano conteniendo H_2S [144]. Por otra parte, las reacciones que tienen lugar en el reactor de oxidación son en todos los casos iguales, independientemente del combustible utilizado, si bien también se puede obtener dióxido de azufre al regenerarse el sólido (SO_2). Esto afectaría a las emisiones de gases contaminantes por el RO.

De forma similar que en los casos de EtOH y diésel, la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{aceite}$ se ha definido como:

$$\frac{\text{O}_{\text{NiO}}}{\text{aceite}} = \frac{2 \cdot F_{\text{O}_2, \text{IN}} - 2 \cdot F_{\text{O}_2, \text{OUT}} - 2 \cdot F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{aceite}}} \quad (\text{e.5.2})$$

siendo F_{aceite} el flujo molar de aceite mineral alimentado al RR. En la Figura 5.15 se muestra la distribución de productos en fase gas a la salida del RR en equilibrio termodinámico sin la alimentación de ningún agente de reformado.

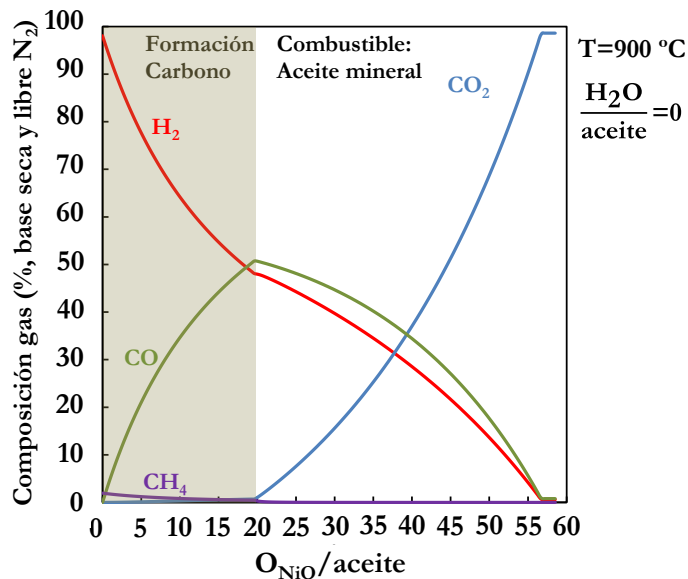


Figura 5.15.- Distribución de productos en el equilibrio termodinámico en función de la relación molar oxígeno transferido-Aceite mineral alimentada ($\text{O}_{\text{NiO}}/\text{aceite}$).

La forma de las curvas es similar a las obtenidas con el diésel comercial debido a la similitud de la relación C/H en su composición. Sin embargo, al verse modificada la estequiometría de las reacciones por la fórmula molecular del aceite, los valores de O_{NiO}/aceite a partir de los que se observa la formación de H_2 y CO y la deposición de carbono son diferentes a los correspondientes al uso de diésel. Estos vienen definidos por la oxidación completa (R.5.18), la oxidación parcial (R.5.19), tomando valores de 56 y 19, respectivamente.

5.2.1.2. Condiciones de operación

Del mismo modo que en los experimentos llevados a cabo con diésel comercial como método de control del flujo de oxígeno aportado al combustible para producir gas de síntesis mostrado en el apartado 3.5.2. Como transportador de oxígeno se utilizó el $NiO_{18-\alpha}Al_2O_3$, con un inventario total en la planta ≈ 1.5 kg, y de ≈ 600 g en el RR.

Los flujos de gas en la unidad CLR utilizados en los experimentos con aceite mineral fueron similares a los utilizados en el caso del diésel. El flujo total de gas de entrada al RR fue constante e igual a $150 L_N/h$, con un flujo de aceite mineral, de ≈ 50 g/h (equivalente a $5 L_N/h$), lo que implica una potencia en planta de ≈ 650 Wt. El combustible líquido se alimentó mediante una bomba peristáltica al evaporador el cuál se calentó a $500^\circ C$, lo que garantizaba la evaporación completa del aceite mineral tal como indica la curva de destilación obtenida. Para comprobar que se había alimentado todo el aceite y no se había formado carbono por descomposición, se calentó el evaporador a una temperatura $\sim 800^\circ C$ tras finalizar la operación en la planta piloto, y se le alimentó aire sin detectarse CO_2 a la salida.

En la Tabla 5.8 se muestran todos los experimentos realizados en la planta para evaluar la viabilidad del proceso CLR utilizando aceite mineral como combustible. Entre ellos se incluyen los realizados con la alimentación de agua, concretamente una relación H_2O/aceite igual a 19. Esta relación se seleccionó de acuerdo con la estequiometría de la reacción de reformado del aceite con H_2O (R.5.22). Cada uno de los experimentos indicados corresponde a un mínimo de 45 minutos de operación en estado estacionario, dando un total de 12 horas de operación a alta temperatura, de las cuales 6 horas corresponden a operación con alimentación de aceite a la unidad.

Tabla 5.8.- Condiciones de operación utilizadas en la planta ICB-CSIC-liq1 con aceite para el transportador de oxígeno NiO18- α -Al₂O₃.

Nº Test	T _{RR} (°C)	Aceite (g/h)	Ag. reformado	Ag. reformado/aceite (mol/mol)	F _S (kg/h)	F _{O₂,IN} (L _N /h)	O _{NiO} /aceite (mol/mol)
1	900	50	H ₂ O	0	10	231	5.3
2	900	50	H ₂ O	0	10	66	3.0
3	900	50	H ₂ O	0	10	44	2.4
4	900	50	H ₂ O	0	10	40	1.9
5	900	50	H ₂ O	0	10	22	1.1
6	900	50	H ₂ O	19	10.7	231	5.3
7	900	50	H ₂ O	19	10.7	66	3.0
8	900	50	H ₂ O	19	10.7	40	2.4

Debido a la presencia de compuestos de azufre en la composición del aceite mineral, también se realizaron experimentos con una disolución de diésel y tiofeno al 1 % en peso de azufre. El objetivo fue simular únicamente el efecto del azufre en los rendimientos del proceso *a*-CLR. Se alimentó diésel a la unidad ICB-CSIC-liq1 hasta mantener el estado estacionario en condiciones de operación CLR (O_{NiO}/diésel igual a 2.4) para cambiar la alimentación por la disolución de diésel con tiofeno y observar el cambio en la distribución de productos gaseosos.

De forma similar que los experimentos realizados con EtOH y diésel, se diluyó con N₂ la corriente de aire primario para conseguir la cantidad de oxígeno deseada, manteniendo constante en todos los experimentos el flujo total de entrada al RO igual a 1100 L_N/h.

5.2.1.3. Efecto de la relación O_{NiO}/aceite

El parámetro principal en un proceso CLR es la relación molar del oxígeno transferido al combustible por mol de combustible alimentado en el sistema. Todos los experimentos correspondientes a este estudio se realizaron con un flujo de aceite mineral de 50 g/h y variando el flujo de oxígeno a la entrada del RO entre 22 y 231 mol/h, lo que equivale a un intervalo de concentración de O₂ en la entrada de entre 2%-21% en volumen. En la Figura 5.16 se muestra el efecto de la relación molar O_{NiO}/aceite sobre la distribución de productos a la salida del RR a una temperatura de 900 °C y con unas relaciones molares H₂O/aceite y CO₂/aceite iguales a 0. Asimismo se comparan los resultados experimentales, representados mediante puntos, con los datos teóricos correspondientes al equilibrio termodinámico, representado mediante las líneas continuas, los cuales se calcularon con el software HSC

Chemistry 6.1 [134]. En todos los casos evaluados no se detectó ningún hidrocarburo a la salida del RR. Esto junto con la realización de los correspondientes balances de materia a la unidad, permitió determinar que la conversión del aceite mineral fue del 100 %.

Se puede observar que para valores superiores a 56 nos encontramos en condiciones de combustión, siendo la composición de salida del RR básicamente CO_2 y H_2O . Si se disminuye la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{Aceite}$ se produce un aumento de concentración de H_2 , CO y CH_4 y una disminución en la concentración de CO_2 (y de agua). Este hecho se debe, como se ha comentado previamente, al aumento de contribución de las reacciones de oxidación parcial (R.5.19) y reformado (R.5.20-R.5.21, R.5.8-R.5.9) frente a las de combustión completa (R.5.18, R.5.2-R.5.4) en el proceso global. Si la relación $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{aceite}$ alcanza valores inferiores a 19 se trabaja con defecto de oxígeno, (R.5.19), lo que implica la deposición de carbono a través de la reacción de rotura de cadenas de carbono (R.5.23). Esto se vió por la detección de CO_2 a la salida del RO, producto de la combustión del carbono (R.5.17) transferido desde el RR al RO, y por un aumento de la concentración de H_2 a la salida del RR.

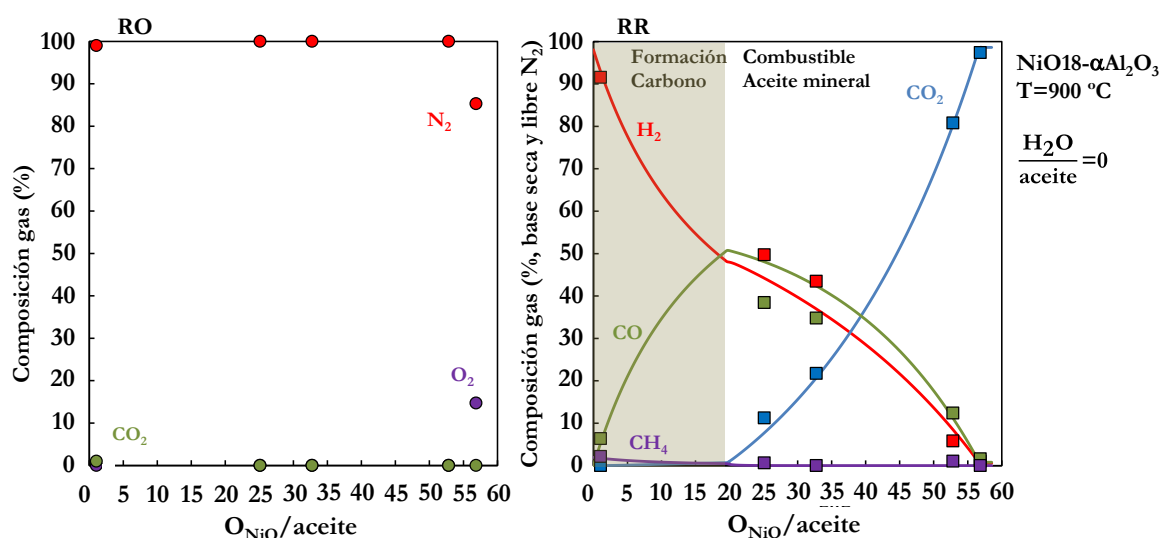


Figura 5.16.- Distribución de productos experimentales y equilibrio termodinámico en función de la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{aceite}$. NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$,

5.2.1.4. Efecto de la relación H_2O /aceite

Posteriormente, de forma equivalente a la utilización de diésel comercial, se alimentó H_2O para ver su efecto en el proceso *CLR* y en la composición de gas producido. Para ello se alimentó al RR una relación molar H_2O /aceite=19. En la Figura 5.17 se muestra el efecto de la relación molar O_{NiO} /aceite sobre la distribución de productos de salida del reactor RR y sobre el equilibrio termodinámico a una temperatura de 900 °C con la alimentación de agua.

Los resultados obtenidos con el aceite son similares a los encontrados con el diésel. Se observa que la inyección de H_2O a la entrada del RR evita la formación de carbono a bajas relaciones O_{NiO} /aceite (< 19) de forma similar a lo que se observó con diésel comercial como combustible. También se observa que dicho aumento produce una disminución en la concentración de CO y un aumento en la de H_2 y CO_2 , debido principalmente al efecto de la reacción *WGS* (R.5.15) y a la reacción de reformado húmedo catalizada por el Ni elemental (R.5.20-R.5.21, R.5.8-R.5.9). Por otra parte, cabe destacar que todos los resultados obtenidos están cerca a los calculados teóricamente en el equilibrio termodinámico.

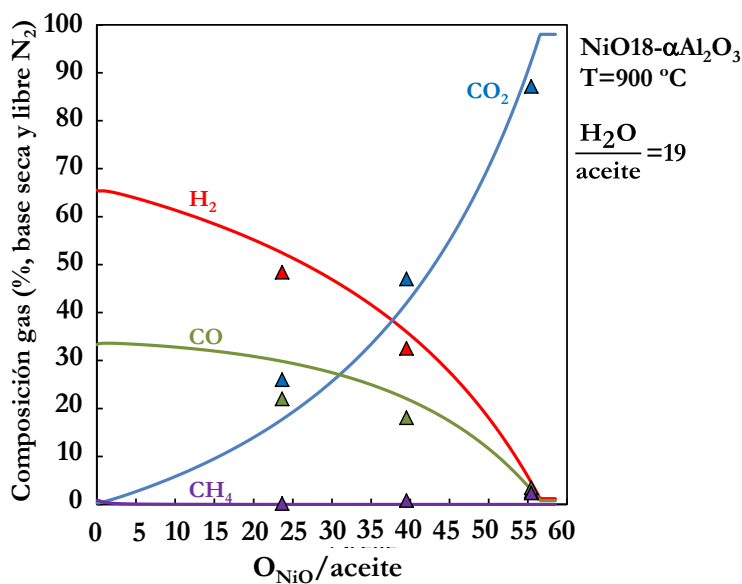


Figura 5.17.- Distribución de productos experimentales y equilibrio termodinámico en función de la relación molar O_{NiO} /aceite. NiO18- α Al₂O₃,

5.2.1.5. Efecto del azufre en la composición la relación H_2O /aceite

Tras las 6 horas de operación con el aceite mineral se empezó a ver un descenso en la concentración de CO e H_2 . Como el aceite mineral tiene tanto metales pesados (Mg, Ca, Zn, Ba, Pb, P y S) como compuestos de azufre, se analizó el posible efecto del azufre de forma independiente.

Esta presencia de azufre en la composición del aceite va a afectar negativamente al transportador basado en NiO. Para determinar que le ocurre al sólido cuando se hace reaccionar con combustibles líquidos sulfurados se preparó una disolución de diésel con tiofeno con una concentración del 1% en peso de azufre, equivalente a 1500 ppm de H_2S .

En primer lugar se alimentó diésel al RR de la unidad de 1 kW, y una concentración de O_2 del 3% en volumen al RO. La temperatura de operación en el RR fue de 900 °C y no se alimentó agua al sistema. En la Figura 5.18 se puede observar la distribución de productos a la salida del RR. Una vez alcanzado el estado estacionario tras los primeros 30 minutos de alimentación de diésel y una distribución de productos estable, se alimentó la disolución de diésel y tiofeno equivalente al 1 % en peso de azufre. Durante 80 minutos la distribución de productos se mantiene estable, a partir de los cuales se observa una pequeña disminución en la concentración de CO y CO_2 y un aumento de H_2 en el RR. Asimismo, se detectó CO_2 a la salida del RO, indicativo de la formación de carbono. A los 175 minutos de operación, se observa una disminución brusca de CO y un aumento continuado de H_2 y CH_4 a la salida del RR y de CO_2 y CO en el RO. Sin embargo, a los 185 minutos la concentración de H_2 comienza a bajar levemente, y la concentración de CO y CH_4 en el RR y de CO_2 y CO en el RO tienden a estabilizarse. Esto significa que disminuye la cantidad de H_2 producido, hasta alcanzarse un equilibrio entre la producción de gas de síntesis y la formación de carbono.

Esta disminución brusca de CO inicial, la desaparición de CO_2 , el aumento de CH_4 y la fluctuación en la producción de H_2 en el RR es debido al envenenamiento del transportador de oxígeno por parte del azufre. Dicho azufre reacciona con la superficie del transportador produciéndose Ni_2S_3 . Debido a ello, hay menos oxígeno disponible en el transportador para reaccionar con el combustible en el RR y el Ni pierde su capacidad catalítica en la reacción de reformado.

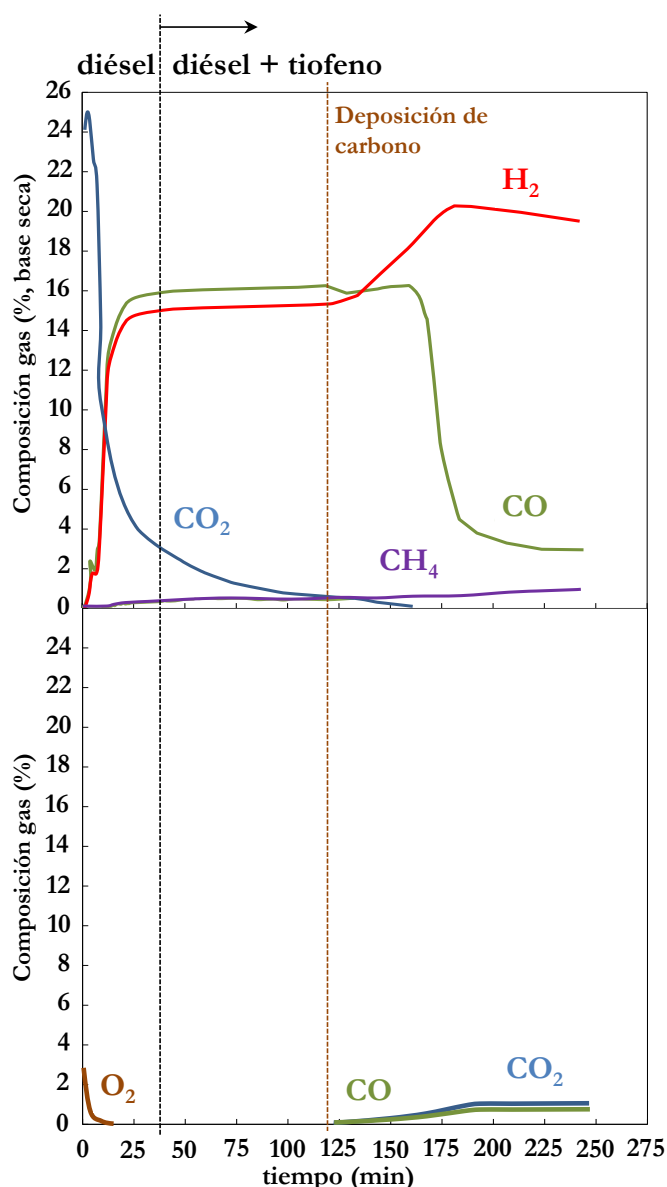


Figura 5.18.- Distribución de productos experimentales y equilibrio termodinámico en función de la relación molar O_{NiO}/aceite . $NiO_{18}-\alpha-Al_2O_3$, $T=900\text{ }^{\circ}C$, $H_2O/\text{aceite}=0$.

Asimismo, ese azufre reaccionado no se elimina en ninguno de los reactores. Prueba de ello es que no se detectó ningún compuesto sulfurado (SO_2 o H_2S) a la salida de los reactores de oxidación y reducción respectivamente. Para comprobar que este azufre está en el transportador, se realizaron análisis *SEM-EDX* y *XPS*. En la Figura 5.19 se muestra una imagen *SEM* y el análisis *EDX* de forma longitudinal de una partícula de transportador. Se muestra la distribución de los elementos que componen el transportador utilizado, Al, O, Ni y azufre. Sin embargo, la cantidad de azufre detectado está por debajo del error del propio método de análisis. Por ello se muestra en la Tabla 5.9 el porcentaje atómico y en peso de la composición de la superficie del transportador analizado por *XPS*.

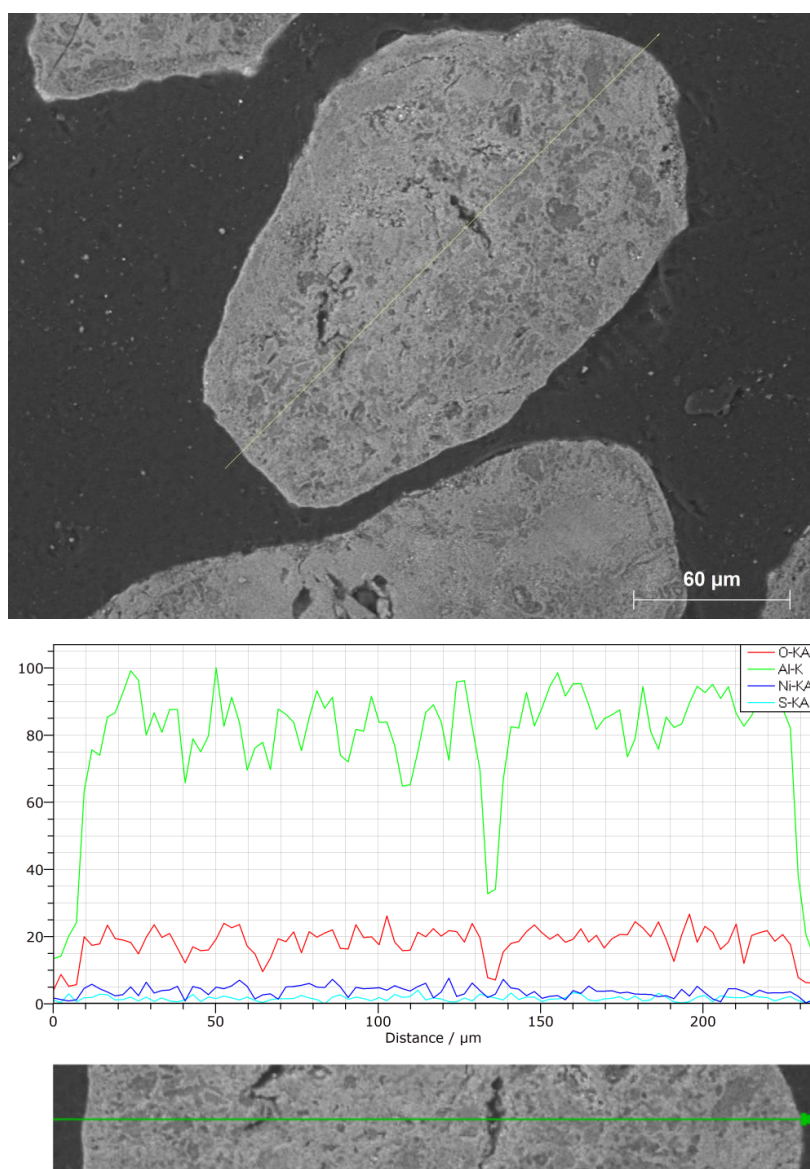


Figura 5.19.- Imagen *SEM* y análisis *EDX* del transportador basado en NiO.

Tabla 5.9.- Distribución atómica y en peso de la superficie del transportador usado con la disolución de tiofeno.

	% atómico	% peso
O	41.20	29.43
Al	57.09	66.25
Ni	1.57	4.12
S	0.14	0.20

Se puede observar que existe presencia de azufre en la superficie del transportador lo que indica que se produce el envenenamiento del sólido en un proceso *CLR* con combustible líquidos sulfurados. Debido a ello no se continúa con derivados del petróleo, ya que sería

necesario desarrollar otros transportadores de oxígeno reactivos en el proceso *CLR* y que no desactiven el sólido por la presencia del azufre.

5.3. Comparación del comportamiento de combustibles fósiles

Debido a las diferentes estequiometrías de reacción y composición de los diferentes combustibles, resulta difícil la comparación directa de los resultados obtenidos con cada uno de ellos. Sin embargo, una forma sencilla de comparación sería normalizar la distribución de productos gaseosos por mol de carbono alimentado al RR. En la Figura 5.20 se muestra la composición del gas de síntesis obtenido para el CH_4 , EtOH, diésel y aceite en función del oxígeno reaccionado por átomo de carbono ($\text{O}_{\text{NiO}}/\text{C}_i$) sin alimentación de H_2O . Se puede observar como con el CH_4 , ver Figura 5.20.a, se consigue una producción de hidrógeno por mol de carbono alimentado mayor que para los otros combustibles, al tener la relación H/C más alta, 4.

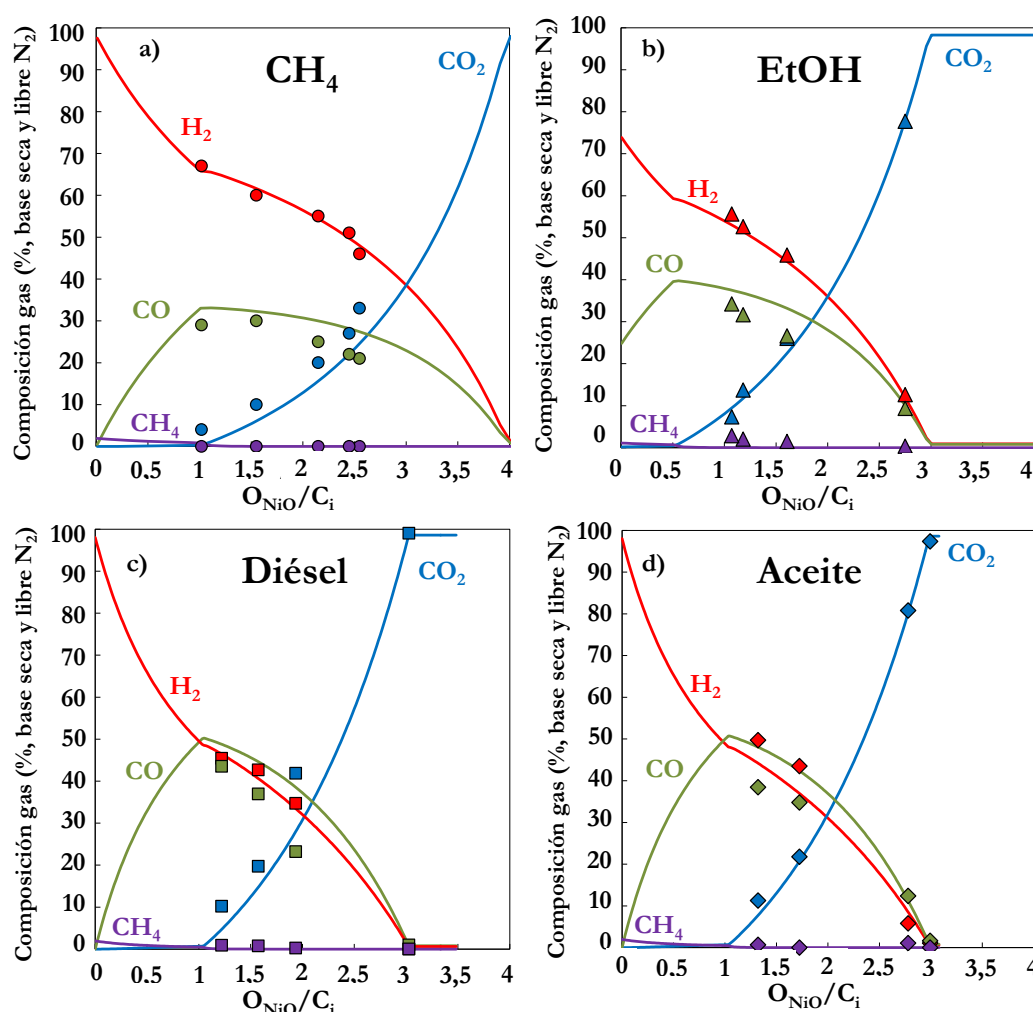


Figura 5.20.- Distribución de productos experimentales y equilibrio termodinámico en función de la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{aceite}$. $\text{NiO}_{18-\alpha}\text{Al}_2\text{O}_3$, $T=900^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{aceite}=19$.

Por otra parte, con el EtOH se consigue la segunda mayor concentración de H_2 , ver Figura 5.20.b. Asimismo, es el que presenta el comportamiento más diferente debido a la presencia de oxígeno en su composición. Sin embargo, en el caso de utilizar combustibles líquidos de origen fósil de cadena larga, se consigue una concentración de H_2 y una composición de gas de síntesis similar con cualquiera de ellos, ver Figura 5.20.c y 5.21.d. Esto es debido que todos ellos poseen una relación H/C similar.

Sin embargo se ha demostrado que el proceso *CLR* con transportadores de Ni es factible utilizando combustibles líquidos de origen fósil sin azufre. Se ha de realizar un proceso de desulfuración previa para poder utilizar líquidos con azufre en este tipo de procesos.

Concretamente, utilizando diésel comercial se ha determinado que es posible trabajar en un proceso *CLR* con una eficiencia de captura de CO_2 del 100%. Se ha demostrado que es posible obtener una concentración de hidrógeno cercana a la dada por el equilibrio termodinámico teórico, produciéndose más de 20 moles de H_2 por mol de diésel alimentado. Asimismo, se ha demostrado que es posible obtener cualquier relación molar H_2/CO en el gas de síntesis producido para procesos Fischer-Tropsch (0.2-3) utilizando la combinación de reformado seco y húmedo. Sin embargo, si existe presencia de azufre, se ha probado que el transportador basado en Ni no es factible para este proceso. Se ha observado que, tras 6 horas de operación, con una concentración de azufre del $\sim 1\%$ en peso, el transportador no puede seguir siendo usado.

Proceso CLR
autotérmico; a-CLR

6. Proceso CLR autotérmico

a-CLR

En cualquier proceso de producción de gas de síntesis que tiene como finalidad producir H_2 se alimenta agua en el reactor *WGS* situado detrás del reactor de reformado para modificar la composición del gas de síntesis y maximizar la producción de hidrógeno. En el caso específico del proceso *CLR*, el agua puede alimentarse tanto al reactor de reducción como en el reactor *WGS*. Como ya se ha observado en los capítulos anteriores la alimentación de agua tiene una gran influencia en la composición del gas de síntesis obtenida y en el funcionamiento del proceso. Sin embargo, además de maximizar la producción de H_2 también han de encontrarse las condiciones de operación que hacen el proceso autotérmico con el fin de evitar el aporte de energía externa.

Para ello se realizaron los balances de materia y energía tanto en el sistema *CLR* compuesto por los reactores *RR* y *RO*, como al sistema global de producción de H_2 , que incluye el proceso *a-CLR*, el reactor *WGS* y varios intercambiadores de calor. Asimismo, se analizó el efecto de las principales variables de operación, como son las relaciones O_{NiO}/fuel y H_2O/fuel , la velocidad de circulación de sólidos, F_s , y el contenido del óxido de níquel en el transportador de oxígeno.

La optimización del proceso se realizará tanto para combustibles de origen renovable, como combustibles de origen fósil. Por tanto el objetivo de este capítulo consiste en determinar las condiciones autotérmicas que maximicen la producción de H_2 en un proceso global utilizando bioetanol de diferentes purezas (o contenido de H_2O), así como cuando se utiliza combustibles de origen fósil (diésel o aceite).

6.1. Procedimiento

En este capítulo se van analizar y realizar los balances de materia y energía a dos sistemas diferentes para cada uno de los combustibles seleccionados. Las Figura 6.1.a y 6.1.b muestran los diagramas generales del proceso global de producción de H_2 considerados. En estos

diagramas los cálculos se van realizar en primer lugar para un sistema *CLR* compuesto por el reactor de reducción y el de oxidación (zona naranja en Figura 6.1). Seguidamente, se realizan los cálculos teóricos considerando todo el sistema englobado dentro del marco negro discontinuo.

El proceso global de producción de H_2 es similar en todos los casos y está integrado por un sistema *a-CLR*, un reactor *WGS* y varios intercambiadores de calor. El calor sensible de las líneas de salida se aprovecha en varios intercambiadores de calor que se utilizan para evaporar los líquidos y calentar los gases a la entrada de los reactores. Dependiendo de las condiciones de operación, se puede recuperar calor extra del proceso global que se puede utilizar en diferentes procesos previos o posteriores a la obtención de hidrógeno.

La diferencia entre los esquemas mostrados en la Figura 6.1 es el tipo de combustible, correspondiendo a la utilización de bioetanol con diferentes purezas (Figura 6.1.a) o al uso de combustibles de origen fósil (Figura 6.1.b).

En el caso base de referencia se consideraron las siguientes suposiciones:

- El sistema se encuentra en estado estacionario.
- No se consideran pérdidas de calor en el sistema global.
- La temperatura en el RR (T_{RR}) es de 900 °C.
- La temperatura en el reactor *WGS* (T_{WGS}) es de 250 °C.
- La temperatura de las corrientes de entrada del RR y RO es de 477 °C.
- Todas las corrientes de salida del sistema se enfriaron a 100 °C.
- El flujo molar de combustible líquido puro a la entrada del RR fue 1 mol/s.
- El transportador de oxígeno contiene un 20% en peso de NiO soportado en alúmina.
- La circulación de sólido, F_s , se fijó en 2.75 kg/s (2.38 kg/s·MW_i).
- La relación oxígeno-combustible ($O_{NiO}/fuel$) se consiguió controlando el flujo de oxígeno alimentado al reactor de oxidación.
- La relación molar agua-combustible ($H_2O/fuel$) que se alimentó al reactor *WGS* fue igual al valor estequiométrico de la reacción de reformado completo (3 para EtOH, 30 para diésel y 38 para aceite mineral).

En la Tabla 6.1 se muestran las reacciones consideradas en el proceso de obtención de H_2 para los tres combustibles seleccionados y las entalpías de cada una de ellas a 900 °C. En dicha tabla se puede observar como la mayoría de las reacciones que se producen son

endotérmicas. El calor necesario para que se den dichas reacciones es aportado principalmente por el sólido caliente transferido del RO al RR. Para el caso base existe un valor determinado de O_{NiO}/fuel que permite operar en condiciones autotérmicas. Para determinarlo se deben realizar de forma simultánea balances de materia y energía al sistema CLR.

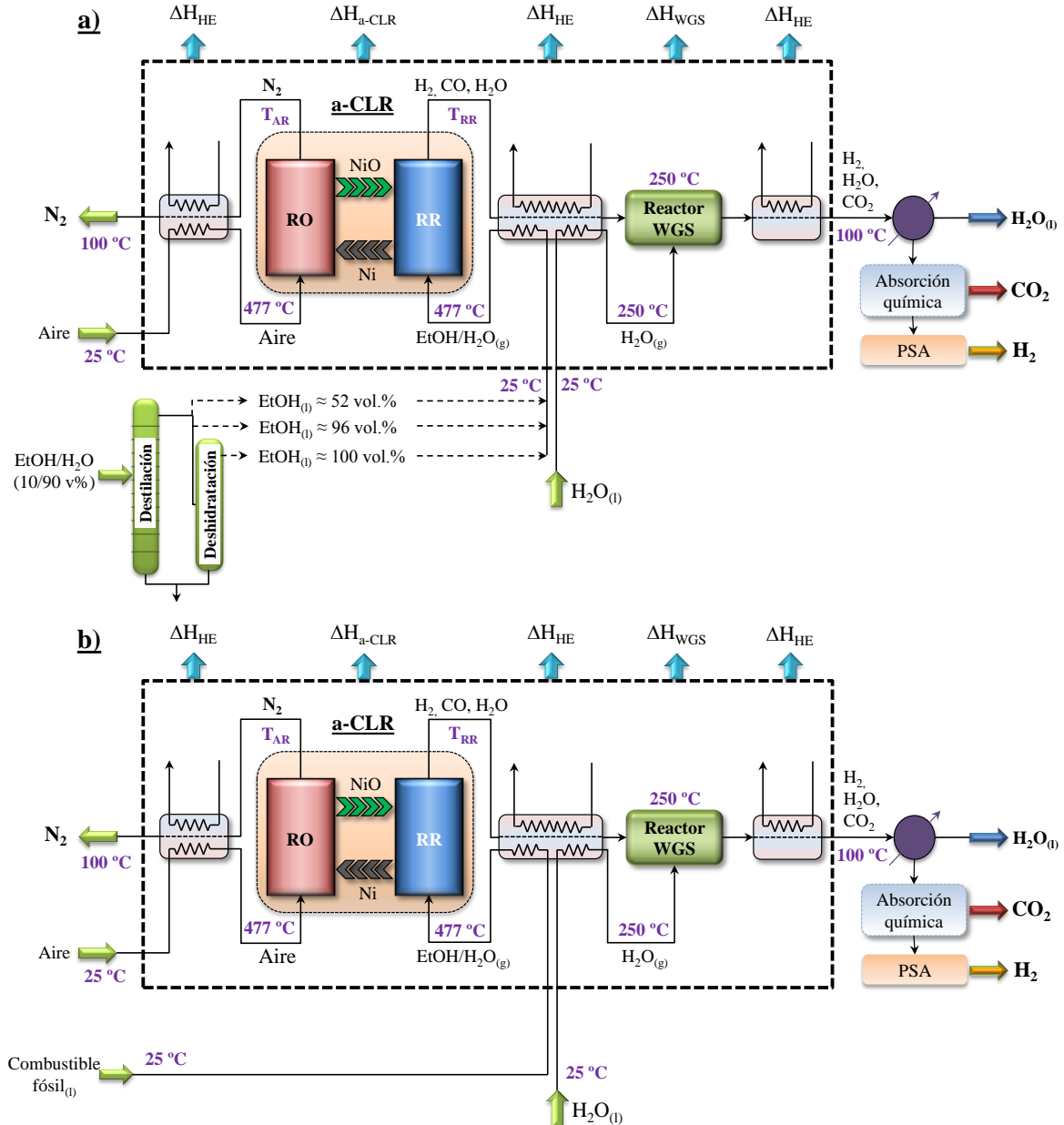


Figura 6.1.- Proceso global de producción de H_2 integrado por el sistema *a-CLR*, un reactor WGS e intercambiadores. a) Utilizando bioetanol como combustible. b) Utilizando combustible fósil líquido.

Tabla 6.1.- Principales reacciones y entalpías a 900 °C con un transportador de oxígeno basado en NiO.

Reacciones en el Reactor de Reducción (RR):	$\Delta H_{900^{\circ}\text{C}}$ (kJ/mol)	
Oxidación completa:		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + 6 \text{NiO} \rightarrow 6 \text{Ni} + 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	36.5	(R.6.1)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 44 \text{NiO} \leftrightarrow 44 \text{Ni} + 15 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$	989.8	(R.6.2)
$\text{C}_{19}\text{H}_{38(\text{g})} + 57 \text{NiO} \leftrightarrow 57 \text{Ni} + 19 \text{CO}_2 + 19 \text{H}_2\text{O}$	1468.2	(R.6.3)
$\text{CH}_4 + 4 \text{NiO} \rightarrow 4 \text{Ni} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	135.6	(R.6.4)
$\text{H}_2 + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	-14.3	(R.6.5)
$\text{CO} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$	-48.5	(R.6.6)
Oxidación parcial:		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	176.8	(R.6.7)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 15 \text{NiO} \rightarrow 15 \text{Ni} + 15 \text{CO} + 14 \text{H}_2$	1938.8	(R.6.8)
$\text{C}_{19}\text{H}_{38(\text{g})} + 19 \text{NiO} \rightarrow 19 \text{Ni} + 19 \text{CO} + 19 \text{H}_2$	2688.7	(R.6.9)
Reformado húmedo catalizado por Ni ⁰		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	191.4	(R.6.10)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$	123.3	(R.6.11)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 15 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{CO} + 29 \text{H}_2$	2158.7	(R.6.12)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 30 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{CO}_2 + 44 \text{H}_2$	1634.9	(R.6.13)
$\text{C}_{19}\text{H}_{38(\text{g})} + 19 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 19 \text{CO} + 38 \text{H}_2$	2967.3	(R.6.14)
$\text{C}_{19}\text{H}_{38(\text{g})} + 38 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 19 \text{CO}_2 + 57 \text{H}_2$	2303.8	(R.6.15)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	229.6	(R.6.16)
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	193.7	(R.6.17)
Reformado seco catalizado por Ni ⁰		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + \text{CO}_2 \rightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	226.1	(R.6.18)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} + 15 \text{CO}_2 \rightarrow 30 \text{CO} + 14 \text{H}_2$	2682.5	(R.6.19)
$\text{C}_{19}\text{H}_{38(\text{g})} + 19 \text{CO}_2 \rightarrow 38 \text{CO} + 19 \text{H}_2$	3500.9	(R.6.20)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	262.7	(R.6.21)
Rotura de cadenas de carbono [133]		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$	-11.9	(R.6.22)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	-24.4	(R.6.23)
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	88.1	(R.6.24)
$\text{C}_{15}\text{H}_{28(\text{g})} \leftrightarrow 15 \text{C} + 14 \text{H}_2 (+\text{CH}_4)$	119.8	(R.6.25)
$\text{C}_{19}\text{H}_{38(\text{g})} \leftrightarrow 19 \text{C} + 19 \text{H}_2 (+\text{CH}_4)$	384.7	(R.6.26)
Gasificación de Carbono		
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	135.8	(R.6.27)
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	172.8	(R.6.28)
Water-gas shift		
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-34.2	(R.6.29)
Reacciones en el Reactor de Oxidación (RO):		
$\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$	-234.3	(R.6.30)
Combustión de Carbono		
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-392.7	(R.6.31)

6.1.1. Balances de materia y energía en un sistema a-CLR

El balance de materia realizado al sistema *a-CLR* ha sido explicado previamente en el apartado 4.3. Concretamente se basa en un balance de materia al oxígeno. De esta manera el oxígeno cedido por el aire alimentado es igual al oxígeno capturado por el transportador de oxígeno en el RO e igual al oxígeno que reacciona con el combustible en el RR y viene planteado por las ecuaciones e.6.1 y e.6.2.

$$F_{O_2,IN} \Delta X_{O_2} = \frac{F_S x_{NiO,RO}}{M_{NiO}} \Delta X_S \quad (e.6.1)$$

$$\frac{F_S x_{NiO,ox}}{M_{NiO}} \Delta X_S = F_{fuel} \frac{O_{NiO}}{fuel} \quad (e.6.2)$$

siendo, F_S es la velocidad de circulación de sólidos; ΔX_{O_2} la conversión del oxígeno en el RO y ΔX_S la variación de conversión del transportador de oxígeno entre el reactor de reducción y el reactor de oxidación, y definida mediante las ecuaciones e.6.3-e.6.5.

$$\Delta X_S = X_{RO} - X_{RR} \quad (e.6.3)$$

$$X_{RO} = \frac{x_{NiO,RO} - x_{NiO,red}}{x_{NiO,ox} - x_{NiO,red}} \quad (e.6.4)$$

$$X_{RR} = \frac{x_{NiO,RR} - x_{NiO,red}}{x_{NiO,ox} - x_{NiO,red}} \quad (e.6.5)$$

La composición del gas de síntesis producido se calculó considerando que se encontraba en equilibrio termodinámico, el cual se obtuvo utilizando el método de minimización de la energía de Gibbs con el software HSC Chemistry 6.1 [134]. Esta suposición se vió sustentada por los resultados obtenidos experimentalmente y mostrados en los capítulos anteriores.

Asimismo, el balance de energía se determinó teniendo en cuenta tanto el reactor de reducción como el de oxidación.

$$\Delta H_{CLR} = \Delta H_{RR} + \Delta H_{RO} \quad (e.6.6)$$

donde ΔH_{RR} y ΔH_{RO} son la variación de entalpía asociada a todos los gases y sólidos que se encuentran en el interior de los reactores de reducción y oxidación respectivamente, y ΔH_{CLR} es la energía que se requiere retirar o aportar al sistema *CLR*, considerando que no existen pérdidas de calor al exterior. La variación de entalpía en cada caso se calculó como:

$$\Delta H_j = \sum n_i h_i \quad (e.6.7)$$

donde la entalpía de cada uno de los componentes, h_i , se obtuvo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$h_i = h_{oi} + \int_{298}^T C_{p_i}(T) dT \quad (e.6.8)$$

siendo h_{oi} la entalpía de formación, T la temperatura de operación y C_{p_i} el calor específico de cada componente. Los valores de h_{oi} y C_{p_i} se obtuvieron de datos dados por Barin [138]. Todos los gases (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , aceite, diésel, EtOH) y sólidos (NiO , Ni , Al_2O_3) presentes en los reactores se consideraron como reactivos y productos en el balance de energía.

En base a la ecuación (e.6.6) el proceso es autotérmico cuando ΔH_{CLR} es igual a 0, y se denomina ΔH_{a-CLR} . Si $\Delta H_{CLR} > 0$ significa que la energía en el reactor de oxidación no es suficiente para completar el balance de calor, es decir, se necesita aporte de calor externo para las reacciones endotérmicas (R.6.1-R.6.4, R.6.7-R.6.21, R.6.23-R.6.27) del proceso. Por otra parte, $\Delta H_{CLR} < 0$ cuando existe exceso de calor en el sistema.

El proceso autotérmico se obtendrá con un valor determinado de O_{NiO}/fuel para una relación molar H_2O/fuel dada, produciendo una composición concreta del gas de síntesis a 900 °C en el RR y a una temperatura específica en el RO de tal manera que los balances energéticos cumplan en la e.6.6 la condición autotérmica ($\Delta H_{CLR} = \Delta H_{a-CLR} = 0$).

6.1.2. Balances de materia y energía en un sistema global de producción de H_2

Una vez planteados los balances de materia y energía en el sistema *a-CLR* (zona naranja en la Figura 6.1) se integraron en un proceso global de producción de hidrógeno incluyendo además el reactor *WGS* y los intercambiadores de calor (zona remarcada en la Figura 6.1).

El balance de energía global se definió como:

$$\Delta H_G = \Delta H_{a-CLR} + \sum \Delta H_{HE} + \Delta H_{WGS} \quad (e.6.9)$$

donde ΔH_{HE} y ΔH_{WGS} son la variación de entalpía asociada a cada intercambiador de calor del proceso y al reactor *WGS* respectivamente, siendo, como se ha comentado en el punto anterior, $\Delta H_{a-CLR} = 0$.

6.2. Evaluación del proceso a-CLR utilizando bioetanol con diferentes purezas

En primer lugar se va a evaluar la producción global de H_2 en condiciones autotérmicas utilizando bioetanol con diferentes purezas. Hay que tener en cuenta que uno de los parámetros más importantes en un proceso CLR es la cantidad de agua alimentada al proceso [28].

En la Figura 6.2 se muestra de forma esquematizada el proceso de producción de bioetanol. En el proceso de fermentación de biomasa se obtiene un bioetanol, con una concentración del 10% en volumen ya que a concentraciones superiores los microorganismos responsables del proceso de fermentación mueren. Posteriormente, se realiza la destilación del líquido hasta alcanzar diferentes purezas. Concretamente si se produce un bioetanol diluido al 52 % en volumen en la columna de destilación, se alcanza una relación $H_2O/EtOH$ igual a 3, que justamente corresponde con el valor estequiométrico del reformado húmedo a la producción de H_2 y CO_2 (R.6.11). Sin embargo, si se realiza la destilación completa hasta el azeótropo se produce un bioetanol hidratado con una concentración del ~96% en volumen [145]. A continuación este bioetanol se puede pasar por una etapa de deshidratación produciéndose bioetanol deshidratado con una concentración muy cercana al 100 %.

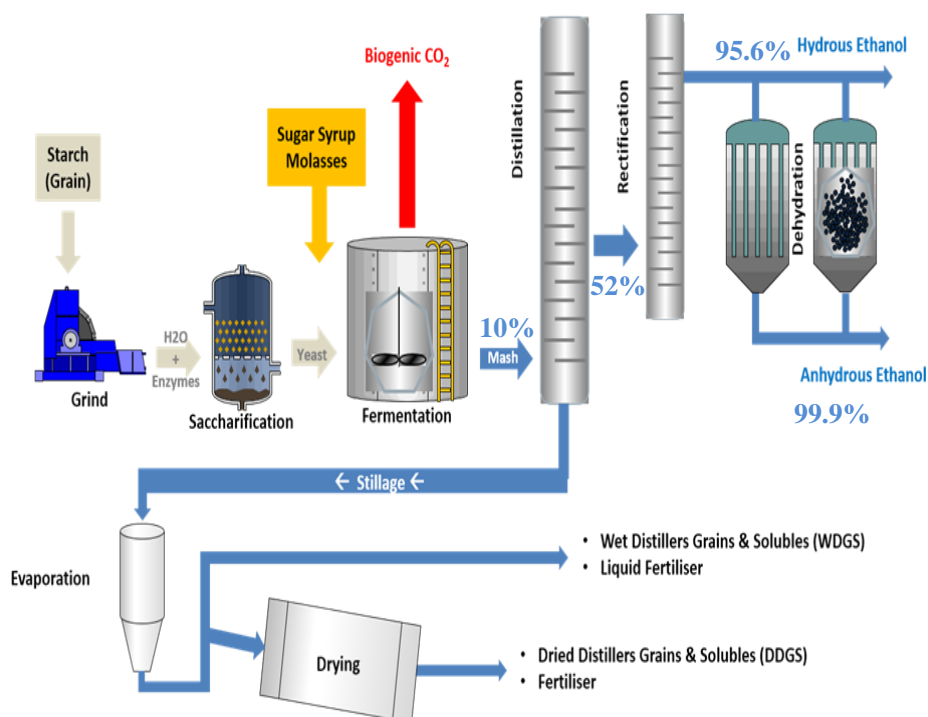


Figura 6.2.- Proceso de producción de bioetanol.

Obviamente, estos dos últimos procesos requieren una elevada cantidad de energía. Concretamente, la energía requerida para eliminar el agua del bioetanol de fermentación y pasar del 10% al 99.5% representa aproximadamente el 37% de la energía total requerida en el proceso global de obtención del bioetanol [146, 147, 148, 149]. Este porcentaje se divide específicamente en un 23% para el proceso de destilación atmosférica y un 14% en la deshidratación debido a que la energía necesaria en el proceso de eliminación de agua crece de forma exponencial cuando la pureza del bioetanol se acerca al punto azeótropo. La posibilidad de utilizar bioetanol con una concentración de agua menor de 95.6% puede presentar un ahorro energético en su proceso de obtención al modificar o incluso eliminar alguna etapa de destilación del líquido. Concretamente, si se quiere producir el bioetanol diluido el ahorro energético es en torno al 20 % del proceso total de producción de bioetanol.

Inicialmente se van a realizar los balances de materia y energía en el proceso *CLR* con bioetanol puro, analizando cómo influyen la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ y la temperatura en el RO en la producción de H_2 y en el balance energético del proceso. Seguidamente, se analizará cómo influye el contenido de NiO en el transportador de oxígeno, para finalizar con la evaluación del proceso global de producción de H_2 en base a la pureza de bioetanol utilizado.

6.2.1. Balances de materia y energía en un sistema *a-CLR* con bioetanol puro

Se realizaron los balances de materia y energía para obtener las condiciones autotérmicas en el proceso *CLR* (*a-CLR*) usando bioetanol puro como combustible y con la alimentación de agua únicamente al reactor *WGS* ($H_2O/EtOH=0$ en el RR). Se consideraron asimismo las suposiciones del caso base mostradas en el apartado 6.1. En primer lugar, se estudió el efecto de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ en el balance de calor (Figura 6.3.a), en la temperatura requerida en el interior del RO para mantener la T_{RR} constante en 900 °C (Figura 6.3.b) y en la producción de hidrógeno obtenido después del reactor *WGS* (Figura 6.3.c). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.3.

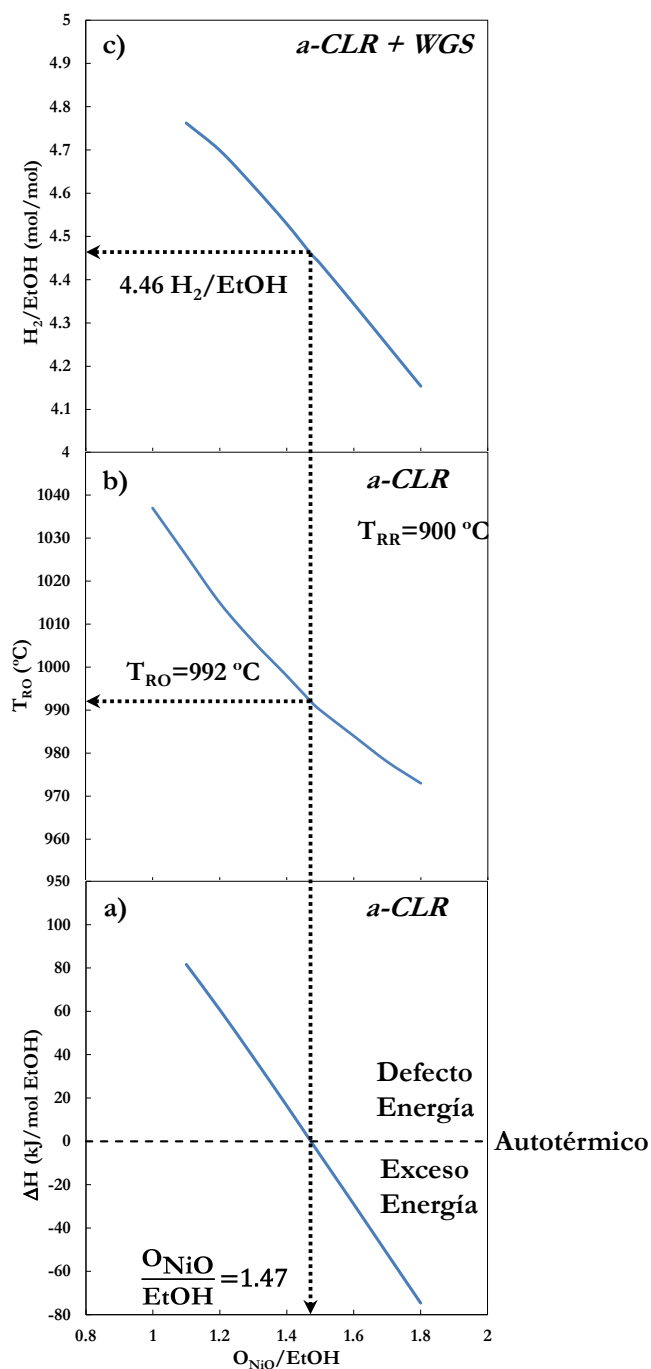


Figura 6.3.- Evaluación de los balances de materia y energía en función de la relación molar $O_{NiO}/EtOH$. a) Balance de calor en el sistema CLR. b) Temperatura en el RO. c) Producción de H_2 en el proceso global por mol de bioetanol.

Se observa que un descenso en la relación $O_{NiO}/EtOH$ produce un aumento en la variación de entalpía del sistema CLR, un aumento en la temperatura del RO, y un aumento en la producción de H_2 después del reactor WGS. En este caso, las condiciones autotérmicas en el proceso CLR se alcanzaron con una relación molar $O_{NiO}/EtOH$ igual a 1.47. Con estas condiciones, la temperatura en el RO fue de 992 °C, y se obtuvo una producción de H_2 de 4.46 moles por mol de bioetanol alimentado. Valores inferiores de $O_{NiO}/EtOH$ producirían

una mayor cantidad de H_2 pero con el inconveniente de que se requeriría aportar calor externo al sistema, (ver Figura 6.3.a). Por el contrario, valores superiores de $O_{NiO}/EtOH$ disminuye la cantidad de H_2 a base de obtener exceso de energía en el sistema.

6.2.2. Efecto de la velocidad de circulación de sólidos, F_s

En base a las ecuaciones e.6.1 y e.6.2 se concluye que se puede transferir la misma cantidad de oxígeno si el factor: $F_s \cdot x_{NiO} \cdot \Delta X_s$ (flujo de sólidos por contenido de NiO y variación de conversión) es constante. En el apartado anterior se han determinado los valores en el sistema CLR autotérmico para una determinada circulación de sólidos, F_s , lo que significa un valor específico de ΔX_s , para un contenido de NiO en el transportador de oxígeno del 20 % en peso. Sin embargo, en el proceso CLR pueden utilizarse diferentes transportadores de oxígeno y flujos de sólidos. Por lo tanto, en este trabajo se ha analizado como afectan estas variables a la producción de H_2 .

La Figura 6.4 muestra la relación que existe entre la velocidad de circulación de sólidos F_s , y la variación de conversión, ΔX_s , la temperatura del reactor de oxidación, la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ y la producción de H_2 , para transportadores con cuatro contenidos de NiO diferentes (5-10-20-40 % en peso) para operar en condiciones autotérmicas. En base a la ecuación e.6.1, un aumento en F_s implica un descenso en ΔX_s para un transportador dado (x_{NiO} constante), así como un descenso en la temperatura en el RO y un ligero aumento en la producción de H_2 .

Por otro lado, la utilización de transportadores de oxígeno con diferentes contenidos de NiO produce cambios en el valor de ΔX_s (Figura 6.4.a) para mantener constante la cantidad de oxígeno transferido (calculado en el balance de materia con la e.6.2), una pequeña variación en la temperatura del RO (Figura 6.4.b) y en la producción de H_2 (Figura 6.4.c). Las pequeñas variaciones observadas en la T_{RO} (Figura 6.4.b) son causadas por la diferencia en el calor específico derivado de la variación en la composición del sólido. Ello hace que la velocidad de circulación de sólidos, F_s , sea la variable que más afecta en el balance de energía, teniendo menor relevancia el contenido de NiO del transportador.

Como se puede observar en la Figura 6.4 existe un amplio intervalo de valores de F_s que permiten operar en condiciones autotérmicas. Las restricciones operacionales están asociadas a una elevada temperatura de operación en el RO y a la propia velocidad de circulación. Éstas están indicadas en la figura por las zonas sombreadas de verde y azul, respectivamente.

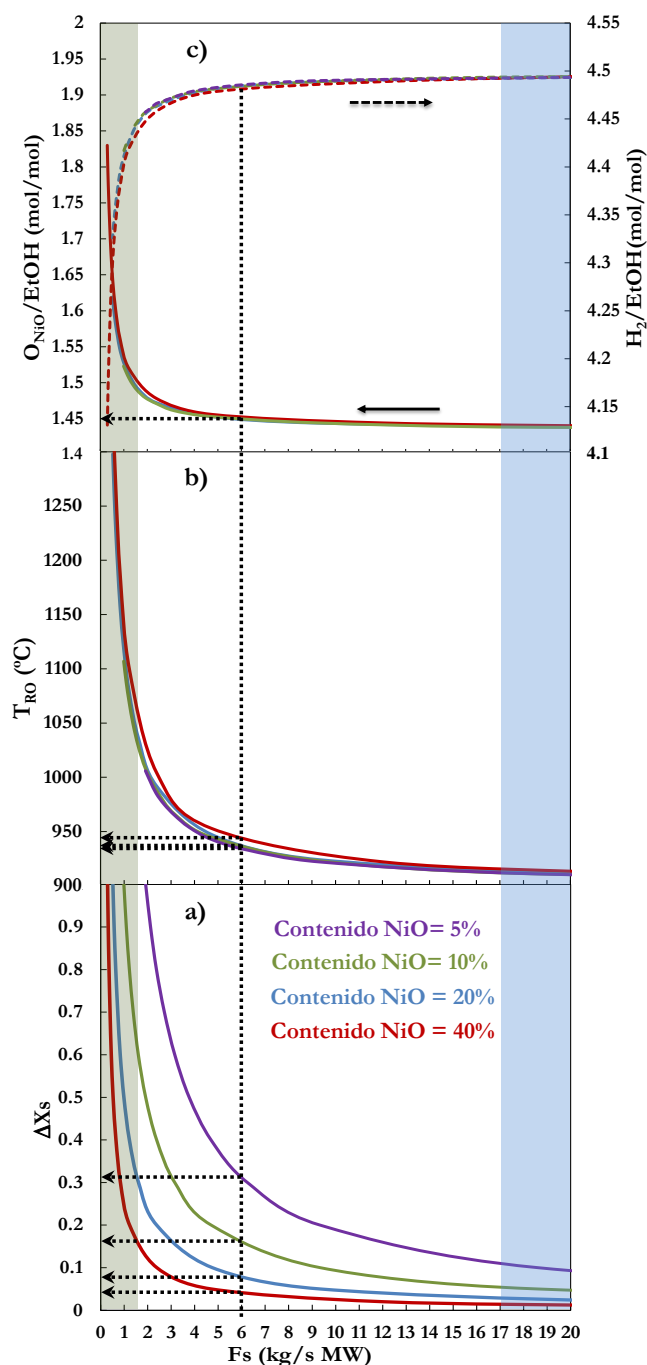


Figura 6.4.- Efecto de F_s en la producción global de H_2 en *a-CLR* para diferentes transportadores de oxígeno. a) ΔX_s . b) Temperatura en el RO. c) $O_{NiO}/EtOH$ y producción de H_2 .

En este caso, temperaturas superiores a 1050 °C (zona verde) y velocidades superiores a 17 kg/s·MW (zona azul) [150] se consideran como los límites de operación en este tipo de instalaciones. Temperaturas mayores pueden llevar a problemas de operación desde el punto de vista de resistencia de materiales en los reactores. Asimismo, una circulación de sólidos

superior a $17 \text{ kg/s}\cdot\text{MW}$ conllevaría problemas hidrodinámicos en la planta piloto y el funcionamiento incorrecto del sistema.

En el posible intervalo operacional $1.7\text{-}17 \text{ kg/s}\cdot\text{MW}$, se obtiene una producción de H_2 que varía en el intervalo entre $4.45\text{-}4.49$ en condiciones autotérmicas con sólidos basados en NiO. Un mayor contenido de NiO implica una velocidad de circulación inferior lo que evitaría problemas de operación en el interior de los reactores, al evitar la operación en régimen de transporte neumático. Pero un menor contenido implica un menor coste de obtención del material. Es por ello que se considera que un 20% en peso es el contenido idóneo para los transportadores de oxígeno basados en NiO.

6.2.3. Efecto de la pureza del bioetanol

El estudio descrito anteriormente se realizó considerando que el agua se alimentaba íntegramente al reactor WGS ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=3$). Sin embargo, existe la posibilidad de alimentar al RR parte del agua o incluso la totalidad de la misma requerida para el reformado completo del combustible según la estequiometría de la reacción (R.6.11). En el caso de utilizar bioetanol como combustible de partida, no sería necesaria la eliminación de toda el agua del producto obtenido en el proceso de fermentación, lo que implicaría una importante ventaja tanto desde el punto de vista económico como energético. En este caso podrían utilizarse diferentes purezas de EtOH desde bioetanol deshidratado con una pureza muy cercana al 100% en volumen, bioetanol hidratado con una concentración máxima del 96% en volumen [149], o bioetanol diluido con el $\approx 52\%$ en volumen. Precisamente esta cantidad corresponde a una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=3$, que es la que implica la alimentación directa de toda el agua al reactor de reducción.

Con el fin de determinar el efecto de la alimentación del agua, bien en el RR, en el reactor WGS o distribuida entre ambos, se realizaron los balances de materia y energía a dicho proceso, manteniendo la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ total en el proceso global constante e igual a 3.

En la Figura 6.5 se muestra la producción de H_2 en el proceso global y la temperatura en el RO en función de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ alimentada al RR y al reactor WGS , en condiciones autotérmicas en un sistema $a\text{-CLR}$.

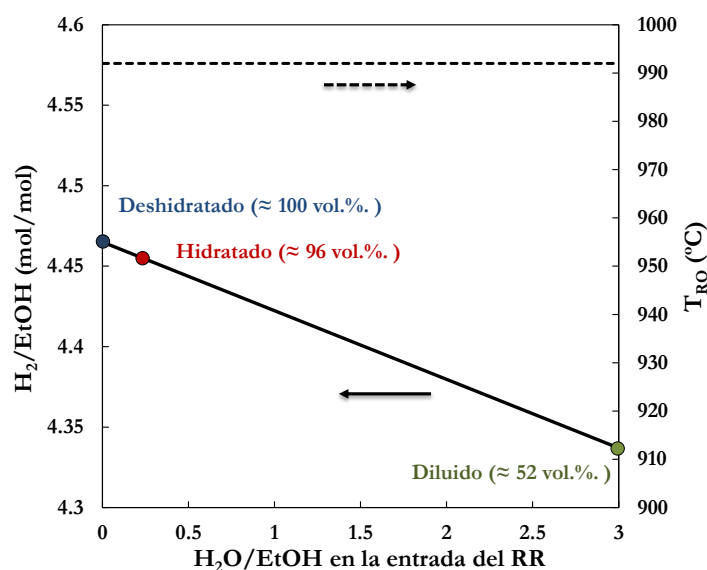


Figura 6.5.- Efecto de la distribución de alimentación de agua entre el sistema *a-CLR* y el reactor *WGS* en la producción de H_2 y en la temperatura en el RO. Los puntos representan tres purezas de bioetanol diferentes. $T_{RR} = 900$ °C, $(H_2O/EtOH)_{global}=3$.

No se observa ninguna diferencia en la temperatura del RO, concluyendo que la variable que más afecta a la T_{RO} es la velocidad de circulación de sólidos, F_s , como se ha comentado en el apartado anterior. Sin embargo, la cantidad de H_2 producido disminuye ligeramente si se alimenta más agua al RR en lugar de al reactor *WGS*. La adición de agua en la entrada del RR implica que se requiera mayor energía para calentarla y alcanzar la temperatura fijada en el RR. Esta energía extra se consigue aumentando la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ necesaria para el proceso autotérmico, lo que significa una mayor contribución de las reacciones de oxidación completa (R.6.1, R.6.4-R.6.6) en el proceso y menor producción de H_2 .

En la Figura 6.5 se han identificado las tres purezas de bioetanol previamente mencionadas. El bioetanol deshidratado corresponde a una relación $H_2O/EtOH = 0$, el bioetanol hidratado a una relación $H_2O/EtOH = 0.2$, y el bioetanol diluido a una relación $H_2O/EtOH = 3$ en el RR. Se observa que la cantidad de H_2 obtenido varía desde 4.46 (con EtOH deshidratado) hasta 4.34 mol de H_2 /mol de etanol (con EtOH diluido).

6.2.4. Efecto de la temperatura en el RR, T_{RR}

La temperatura en el RR es una variable de operación que afecta claramente a las velocidades de reacción y a las constantes de equilibrio de los gases. Para ello se evaluaron diferentes temperaturas de operación en el RR para diferentes purezas de bioetanol, y por tanto diferentes relaciones molares $H_2O/EtOH$ en el intervalo comprendido entre 0 y 3 en la

entrada del RR, con el objetivo de determinar las condiciones autotérmicas sin deposición de carbono en el proceso *a-CLR*. En la Figura 6.6 se muestran estas relaciones molares $O_{NiO}/EtOH$ y el valor mínimo requerido para evitar la deposición de carbono en función de la T_{RR} .

Como ejemplo se muestra en la Figura 6.6.a la relación molar $O_{NiO}/EtOH$ requerido en el sistema *a-CLR* para diferentes T_{RR} con una relación $H_2O/EtOH$ igual a 1, valor estequiométrico de la reacción de reformado húmedo (R.6.10). La zona situada debajo de la curva *a-CLR* corresponde a condiciones en las que se requiere aportar calor al sistema. Por otra parte, la zona situada sobre la línea *a-CLR* corresponde a condiciones donde se genera calor extra en el sistema *CLR*. Asimismo, la zona sombreada representa las condiciones en las que se produce la deposición de carbono en el RR.

La Figura 6.6.b muestra los resultados obtenidos con diferentes relaciones molares $H_2O/EtOH$. Los valores de relaciones molares $H_2O/EtOH$ iguales a 1 y 3 son los valores estequiométricos dados por las reacciones de reformado húmedo (R.6.10) y reformado húmedo a la producción de H_2 y CO_2 (R.6.11), respectivamente. Se puede observar que al disminuir la T_{RR} es posible trabajar con relaciones $O_{NiO}/EtOH$ más bajas en condiciones autotérmicas (líneas continuas). Obviamente, la temperatura mínima de operación en el RR está limitada por la deposición de carbono (líneas discontinuas) y que en la Figura 6.6.b viene indicada por los puntos para cada relación $H_2O/EtOH$ alimentada al RR.

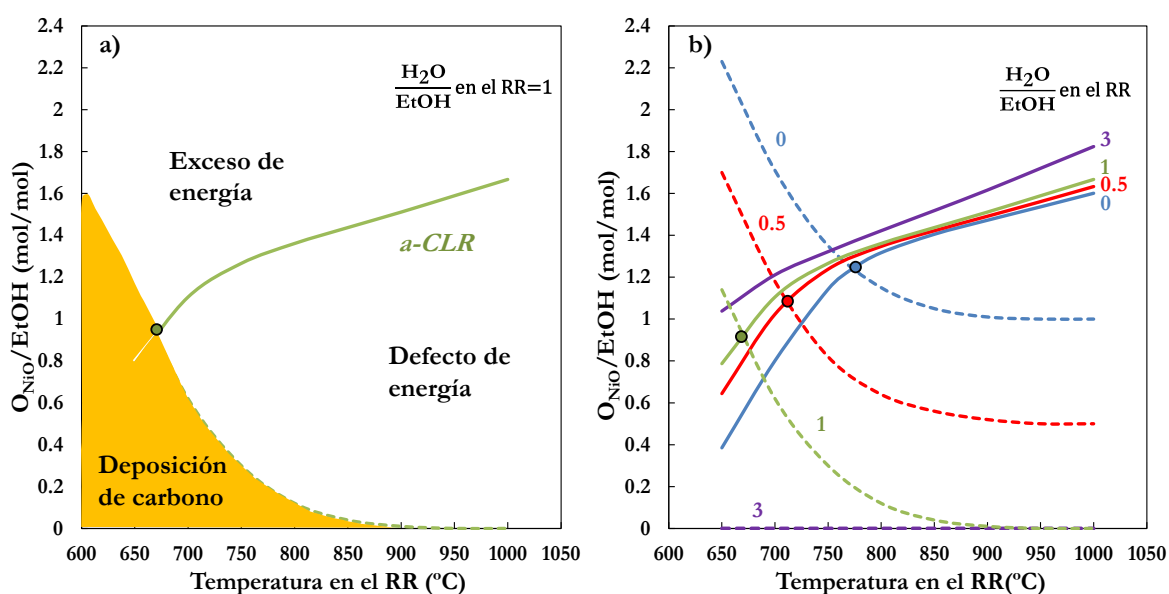


Figura 6.6.- Líneas continuas: Relaciones molar $O_{NiO}/EtOH$ en condiciones autotérmicas para cada T_{RR} . Líneas discontinuas: Relaciones $O_{NiO}/EtOH$ mínimas que evitan la deposición de carbono.

Con este mismo razonamiento se obtuvieron las T_{RR} mínimas de operación para las diferentes purezas de bioetanol; deshidratado ($H_2O/EtOH \approx 0$), hidratado ($H_2O/EtOH = 0.2$) y diluido ($H_2O/EtOH = 3$), tomando valores de 772 °C, 744 °C y ninguna mínima teórica, respectivamente. Sin embargo, se debe considerar que las reacciones que se dan en el proceso a-CLR pueden estar limitadas por la cinética de reacción cuando se trabaja a temperaturas inferiores a 800 °C y habrá que determinarlo experimentalmente como se verá posteriormente en el apartado 6.5.

6.2.5. Optimización en la producción de H_2 en el proceso global

En base a los resultados obtenidos anteriormente, se ha realizado finalmente un estudio de optimización de la producción de H_2 en el proceso global en función de la temperatura en el RR. Para ello se han utilizado las 3 purezas de EtOH anteriormente mencionadas: deshidratado (≈ 100 % en volumen o $H_2O/EtOH \approx 0$), hidratado (95.2 % en volumen o $H_2O/EtOH = 0.2$) y diluido (≈ 52 % en volumen o $H_2O/EtOH = 3$).

En la Figura 6.7 se muestra la relación molar $O_{NiO}/EtOH$, la variación de entalpía y la producción total de H_2 en el proceso global (a-CLR + WGS + intercambiadores de calor) para cada tipo de bioetanol en función de la temperatura en el RR.

Se observa que un descenso en la temperatura del RR implica que se requieran menores relaciones molares $O_{NiO}/EtOH$ para alcanzar el proceso a-CLR (Figura 6.7.a), lo que significa que la producción de H_2 aumenta (Figura 6.7.c) con una disminución del exceso de energía que se produce en el proceso global (Figura 6.7.b). Sin embargo, a partir de una relación $O_{NiO}/EtOH$ determinada se observó la presencia de un máximo en la producción de H_2 . La aparición de este máximo se atribuye a la aparición de metano residual en la composición de gas. Asimismo, se observa que dicho máximo es diferente en función de la cantidad de agua alimentada en el RR.

Si se utiliza el bioetanol deshidratado (≈ 100 % en volumen) en el RR, el máximo en la producción de H_2 se alcanzaría a 850 °C con una producción de 4.5 moles de H_2 por mol de bioetanol (nº 1 en la Figura 6.7.c). Si se utiliza el bioetanol hidratado se conseguiría una pequeña mejora en la producción de H_2 (nº 2). Sin embargo, la máxima producción de H_2 se produciría con el bioetanol diluido (≈ 52 % en volumen), alcanzándose 4.62 moles de H_2 por mol de bioetanol a 715 °C en el RR (nº 3). Sin embargo en los tres casos se requeriría aportar energía externa al proceso global (Figura 6.7.b).

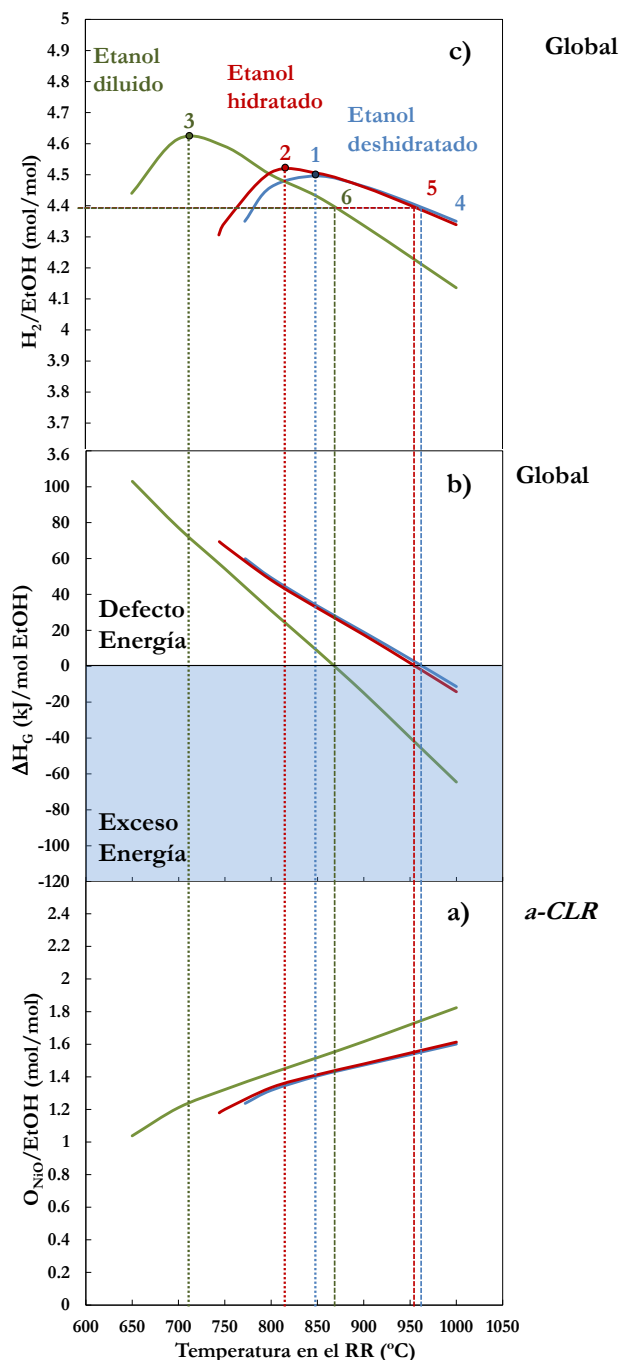


Figura 6.7.- Efecto de la pureza de EtOH en la producción de H₂ en función de T_{RR}. a) O_{NiO}/EtOH en condiciones autotérmicas. b) Energía total. c) Producción de H₂ en el sistema global en condiciones autotérmicas en el a-CLR sin formación de carbono. (H₂O/EtOH)_{global}=3.

Para evitar la necesidad de aportar energía externa y operar en un proceso global completamente autotérmico ($\Delta H_G=0$), la temperatura de operación se debería aumentar con respecto al máximo (puntos 4-5-6 en la Figura 6.7.c), disminuyendo la producción de H₂. Si se compara la producción de H₂ para las diferentes calidades de bioetanol evaluadas se observa que en un proceso global autotérmico la cantidad de H₂ producido es la misma para los tres

casos alcanzando un valor de 4.41 moles de H_2 por mol de bioetanol. Sin embargo en ese caso, el utilizar bioetanol diluido implicaría una ventaja energética frente a las otras dos purezas evaluadas. Se conseguiría un ahorro energético el proceso de obtención del bioetanol sin verse afectada la producción global de H_2 . Este ahorro energético sería ~20% del proceso total de producción de bioetanol diluido en comparación con el bioetanol deshidratado [149].

6.3. Evaluación del proceso a-CLR utilizando diferentes combustibles fósiles líquidos

Una vez evaluado el proceso a-CLR con diferentes purezas de EtOH y demostrado que es factible el proceso CLR utilizando combustibles fósiles (apartado 5.3), se plantea la evaluación del proceso a-CLR con diferentes combustibles fósiles para maximizar la producción de H_2 en un proceso global que incluya el sistema a-CLR y el reactor WGS, tal y como se ha mostrado en la Figura 6.1.b. Concretamente se han utilizado los dos combustibles evaluados en los experimentos CLR mostrados previamente, el diésel y aceite mineral, como base para futuros estudios con residuos pesados del petróleo desulfurados.

De forma equivalente al caso con bioetanol mostrado en el apartado 6.2, se realizaron balances de materia y energía con el objetivo de analizar el efecto de las principales condiciones de operación, como las relaciones molares O_{NiO}/fuel o H_2O/fuel con las suposiciones consideradas previamente y mostradas en el apartado 6.1. Sin embargo, inicialmente no se va a considerar una T_{RR} , fija e igual a 900 °C como en el caso del bioetanol, sino que se va a determinar que temperatura y que relación $O_{NiO}/\text{diésel}$ mínimas se necesitan para trabajar en condiciones autotérmicas sin formación de carbono. Seguidamente, se evaluará la producción de H_2 en el proceso global para finalizar con una comparación entre diferentes combustibles.

6.3.1. Sistema a-CLR utilizando diésel: efecto de $O_{NiO}/\text{diésel}$ y T_{RR}

Se realizaron los balances de materia y energía, de forma equivalente al caso de bioetanol, para obtener las condiciones autotérmicas en el sistema CLR. En este caso se evaluaron diferentes relaciones molares $H_2O/\text{diésel}$ en la entrada del RR.

En la Figura 6.8 se muestran estas relaciones molares $O_{NiO}/\text{diésel}$ necesarias para trabajar en condiciones autotérmicas y el valor mínimo requerido para evitar la deposición de carbono en función de la T_{RR} . Como ya se ha explicado para el caso de EtOH en la Figura 6.6.a existe una relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$ mínima en un sistema a-CLR sin formación de carbono.

La Figura 6.8 muestra los resultados obtenidos con diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}$ alimentadas al RR, hasta los valores dados por las reacciones de reformado húmedo (R.6.12) ($\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}=15$) y reformado húmedo completo (R.6.13) ($\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}=30$).

De forma similar que al caso de EtOH, se puede observar que al disminuir la T_{RR} es posible trabajar con relaciones $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{diésel}$ más bajas en condiciones autotérmicas (líneas continuas). Obviamente, va existir una temperatura mínima de operación en el RR, la cual va estar limitada por la formación de carbono (líneas discontinuas). Esta temperatura vendrá dada por los puntos de corte de las líneas comentadas, para cada relación $\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}$ a la entrada del RR.

En el caso del diésel se debe remarcar que no es posible alcanzar condiciones autotérmicas sin deposición de carbono si no se alimenta agua en el RR. Esto significa que existe una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}$ mínima que permita trabajar en condiciones autotérmicas en un intervalo de T_{RR} válido para un proceso *CLR*. Este mismo comportamiento se observó utilizando aceite mineral en vez de diésel, con la salvedad de las diferencias en la estequiometría de las reacciones involucradas.

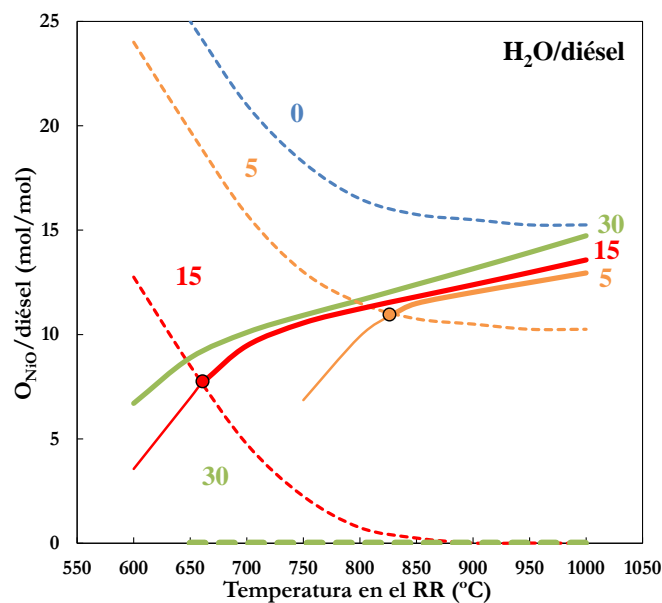


Figura 6.8.- T_{RR} y $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{diésel}$ para evitar la deposición de carbono en condiciones autotérmicas. $\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}=0-30$. Líneas continuas: $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{diésel}$ en un sistema *a-CLR* para cada T_{RR} . Líneas discontinuas: $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{diésel}$ que evitan la deposición de carbono.

6.3.2. Optimización en la producción de H_2 en el proceso global

En base a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se realizaron los balances de materia y energía en el proceso global mostrado en la Figura 6.1.b de producción de H_2 , integrado por el sistema *a*-CLR, el reactor *WGS* y los intercambiadores de calor, utilizando diésel como combustible. En la Figura 6.9 se muestra la variación de entalpía y la producción total de H_2 en el proceso global en función de la temperatura del RR, T_{RR} , para tres relaciones H_2O /diésel en el RR: 5, 15 y 30, manteniendo la relación H_2O /diésel total alimentada al proceso global constante e igual a 30.

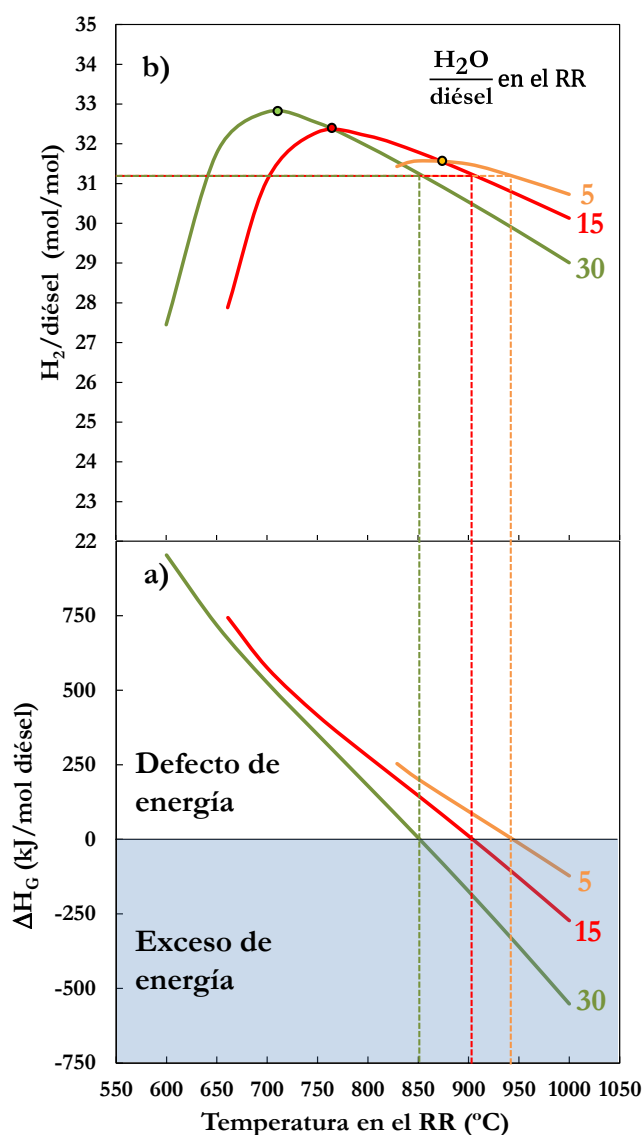


Figura 6.9.- Efecto de la relación molar H_2O /diésel en el proceso global en función de la T_{RR} . a) Balance global de entalpía. b) Producción global de H_2 . Puntos=máxima producción de H_2 . $(H_2O/diésel)_{global}=30$.

Se puede observar que existe una temperatura óptima de operación que maximiza la producción de H_2 , de forma similar a lo que se ha observado en el caso de bioetanol en el apartado 6.2.5, para las tres relaciones agua-diésel evaluadas (Figura 6.9.b).

Trabajar a temperaturas inferiores de esta temperatura óptima implica una disminución en la producción de H_2 debido a la presencia de intermedios no reaccionados (CH_4) formados en el proceso de descomposición del diésel. Por otro lado la operación a temperaturas superiores a la óptima implica una disminución en el H_2 producido debido a que la relación molar $O_{NiO}/diésel$ requerida para trabajar en condiciones autotérmicas es cada vez mayor, y por lo tanto aumenta la contribución de las reacciones de oxidación completa (R.6.2, R.6.4-R.6.6).

Sin embargo, para poder alcanzar la máxima producción de H_2 es necesario el aporte externo de calor al proceso (Figura 6.9.b). En este caso, si se desea trabajar en condiciones autotérmicas en el proceso global se debe aumentar la T_{RR} . En estas condiciones, disminuye la producción de H_2 en el proceso global obteniéndose la misma cantidad de H_2 por mol de diésel alimentado independientemente de la cantidad de agua alimentada al RR. Se debe considerar que la relación molar $H_2O/diésel$ utilizada en el proceso global se mantuvo constante e igual a 30 (en el caso del diésel). La diferencia radica en la T_{RR} de operación requerida, siendo inferior a mayor relaciones $H_2O/diésel$ alimentada al RR.

Por lo tanto si se quiere maximizar la producción de hidrógeno, se debería de alimentar toda el agua correspondiente al reformado húmedo completo al RR y trabajar a una temperatura en el interior del reactor igual a 710 °C. Sin embargo, si se quiere trabajar en un proceso global de producción de hidrógeno completamente autotérmico, la cantidad de agua alimentada el RR no afecta a la producción de hidrógeno, en todos los casos se obtendría 31.2 moles de hidrógeno por mol de diésel alimentado. En este caso la cantidad de agua alimentada afecta únicamente a la temperatura requerida en el interior del RR.

6.3.3. Comparación de H_2 producido en el sistema global utilizando diferentes combustibles

El uso de diésel o aceite mineral en el sistema *a-CLR* ha mostrado resultados similares durante la operación en continuo (**capítulo 5**), con pequeñas diferencias basadas en la composición y en la estequiometría de las reacciones que se dan en la producción de H_2 /gas de síntesis. Por esta razón y para una mejor comparación entre diferentes combustibles, los

cálculos se han normalizado tomando como referencia la producción por mol de átomo de carbono alimentado.

En dicha comparación se han utilizado los resultados obtenidos para EtOH, diésel y aceite mineral. Asimismo, a modo comparativo se han añadido los resultados normalizados cuando se utiliza CH₄ como combustible.

La Figura 6.10 muestra la producción de H₂ por mol de carbono alimentado en función de la temperatura, T_{RR} , utilizando una relación molar H₂O/C_{fuel} que corresponde con el valor estequiométrico de las reacciones de reformado húmedo completa, a la producción de H₂ y CO₂, para cada combustible considerado (R.6.11, R.6.13, R.6.15, R.6.17). Concretamente, las relaciones molares H₂O/C_{fuel} toman valores de 2 para el CH₄, Diésel y Aceite mineral y 1.5 para el EtOH.

Se puede observar que la mayor producción de H₂ por mol de C, a una T_{RR} dada, se alcanza para el caso de utilizar CH₄ debido a que posee la mayor relación H:C posible. La segunda mayor producción de H₂ se consigue con EtOH como combustible, debido a su relación H:C y a la presencia de oxígeno en su composición. Por otra parte la producción de H₂ es similar independientemente de que el combustible fósil utilizado, sea diésel o aceite mineral. Para explicar esto, en la Tabla 6.2 se indica la necesidad de agua para el reformado combinado con la reacción *WGS*, la producción máxima teórica de H₂ por átomo de carbono en dicha reacción de reformado y la producción de H₂ por mol de carbono alimentado en condiciones autotérmicas para diferentes hidrocarburos considerando el sistema mostrado en la Figura 6.1.b. Se puede observar que, para los hidrocarburos insaturados de cadena larga, con C15 o superiores, el límite de H₂ producido por átomo de carbono alimentado tiende a 3.

Asimismo, se compara la máxima producción de H₂ posible con la producción en condiciones autotérmicas en el proceso global. Aunque el metano es el que presenta la máxima cantidad producida, es la que más se aleja de la máxima teórica. Sin embargo, el EtOH, debido a la presencia del átomo de oxígeno en su composición, presenta la producción de H₂ en condiciones autotérmicas más cercana a la máxima teórica. Además, para los casos de hidrocarburos de cadena larga, la producción de H₂ en el proceso global en condiciones autotérmicas es similar.

Tabla 6.2.- Producción de H_2 por átomo de carbono para diferentes hidrocarburos.

Fuel	H:C	H_2O/C_i (Reformado + WGS)	H_2/C_i teórico	H_2/C_i autotérmico
(Metano) CH_4	4.0:1	2	4.00	2.84
C_2H_6	3.0:1	2	3.50	-
(Etanol) C_2H_6O	3.0:1	1.5	3.00	2.31
C_3H_8	2.6:1	2	3.30	-
C_4H_{10}	2.5:1	2	3.25	-
C_5H_{12}	2.4:1	2	3.20	-
$C_{15}H_{32}$	2.1:1	2	3.07	-
(Diésel) $C_{15}H_{28}$	1.9:1	2	2.93	2.20
$C_{19}H_{40}$	2.1:1	2	3.05	-
(Aceite) $C_{19}H_{38}$	2.0:1	2	3.00	2.19

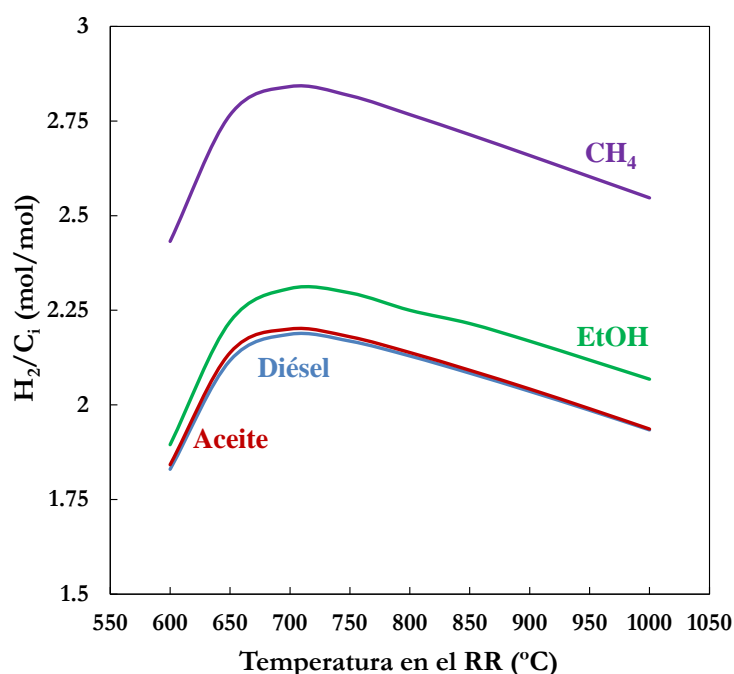


Figura 6.10.- H_2 producido por mol de C alimentado en función de la temperatura utilizando diferentes combustibles., $H_2O/C_{EtOH}=1.5$, H_2O/C_{CH_4} , $H_2O/C_{diésel}$ y $H_2O/C_{aceite}=2$.

Por lo tanto, se puede concluir que la producción de H_2 por mol de carbono en un proceso global autotérmico es similar independientemente del hidrocarburo líquido de cadena larga alimentado, siempre que únicamente estén presentes C e H en su composición.

6.4. Proceso *a-CLR* a baja temperatura

La simulación realizada ha demostrado la existencia de un máximo en la producción de H_2 para todos los combustibles a temperaturas ~ 700 °C, aunque éste requiera de aporte de

energía externa al proceso (Figura 6.7 y 6.9). Sin embargo, existe la posibilidad de que el proceso pueda estar limitado por las velocidades de reacción a esas temperaturas. En consecuencia, puede que no sean válidas las suposiciones de conversión completa del combustible o de que la composición de gas se encuentre en equilibrio.

Para comprobar la viabilidad de estas consideraciones y de los resultados obtenidos en el capítulo anterior se planteó la realización de experimentos en la unidad ICB-CSIC-liq1 (apartado 3.5 y Figura 3.9) a baja temperatura (600-850 °C) durante la operación en continuo. Se utilizaron dos de los combustibles seleccionados en este trabajo, EtOH y diésel. De ellos se evaluaron el EtOH hidratado ($H_2O/EtOH=0.2$) y el EtOH diluido ($H_2O/EtOH=3$), ya que se determinó que este último permite, teóricamente, trabajar a temperaturas más bajas. Seguidamente se utilizó diésel comercial y una relación molar $H_2O/diésel=30$. Cada uno de estos puntos evaluados correspondieron a un mínimo de 45 minutos de operación en estado estacionario.

En la Figura 6.11 se muestra una comparación de los valores teóricos de $O_{NiO}/EtOH$ en un proceso a-CLR, la producción de H_2 a la salida del RR, la producción de H_2 teórico en el sistema global y la cantidad de CH_4 producido en función de la temperatura con el EtOH hidratado ($H_2O/EtOH=0.2$).

Se puede observar que en todos los casos en los que no hay deposición de carbono, indicada por la zona sombreada en las gráficas, los valores experimentales están muy cercanos a los valores teóricos, tanto en la relación $O_{NiO}/EtOH$ como en la producción de H_2 a la salida del RR. Asimismo la presencia de metano residual a través de las reacciones de descomposición del EtOH y de compuestos intermedios queda demostrada en la Figura 6.11.a en la cual se observa como aumenta la cantidad de CH_4 producido al disminuir la T_{RR} .

En la zona de deposición de carbono, se observan importantes diferencias entre los valores teóricos y los experimentales debido a que parte del oxígeno que debería reaccionar con el transportador de oxígeno y ser transferido al RR reacciona con el carbono depositado produciéndose CO_2 . Debido a ello, el $O_{NiO}/EtOH$ obtenido es inferior al teórico requerido y por tanto los valores de H_2 y CH_4 obtenidos son diferentes a los calculados en el proceso a-CLR teórico.

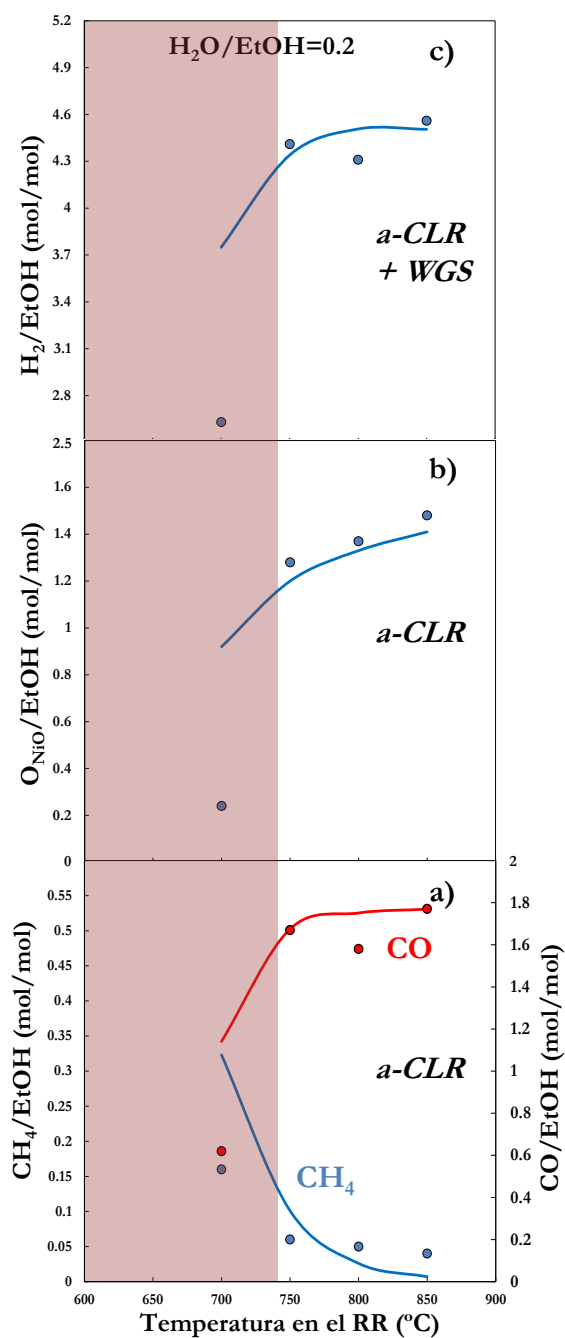


Figura 6.11.- Proceso *a*-CLR teórico (líneas continuas) y experimental (puntos) en función de la T_{RR} . a) CH_4/EtOH obtenido y CO/EtOH en el CLR. B) $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ en el proceso *a*-CLR. c) Producción de H_2/EtOH tras el reactor WGS. $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=0.2$

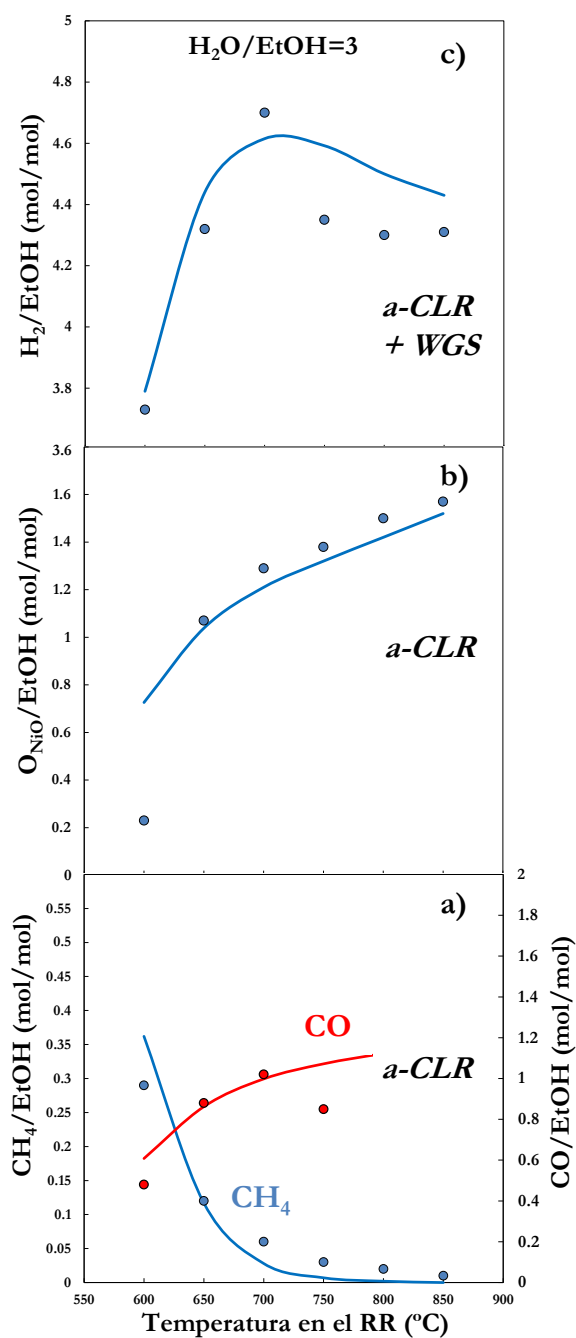


Figura 6.12.- Proceso *a*-CLR teórico (líneas continuas) y experimental (puntos) en función de la T_{RR} . a) CH_4/EtOH obtenido y CO/EtOH en el CLR. B) $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{EtOH}$ en el proceso *a*-CLR. c) Producción de H_2/EtOH tras el reactor WGS. $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=3$

Por otra parte, debido a que la presencia de H_2O en el interior del RR ha mostrado tener un alta influencia en el proceso *a-CLR*, en la Figura 6.12 se muestran los mismos parámetros anteriores pero con una relación $H_2O/EtOH=3$. Se observa, de forma similar al caso anterior, los valores de $O_{NiO}/EtOH$ están cercanos a los valores teóricos en todos los casos a excepción de trabajar con una temperatura de 600 °C con $H_2O/EtOH = 3$, al obtenerse una relación $O_{NiO}/EtOH$ menor que la teórica (Figura 6.12.a). Se observa la aparición de un máximo de producción de H_2 (Figura 6.12.c) debido a la presencia cada vez mayor de CH_4 residual a temperaturas cada vez más bajas (Figura 6.12.b).

La diferencia de $O_{NiO}/EtOH$ a 600 °C se considera debida a una pequeña deposición de carbono en el RR que al ser transferida la RO reacciona con parte del oxígeno alimentado al reactor. La presencia de este carbono es debida a la baja temperatura de operación, que no favorece las reacciones de oxidación y reformado, produciéndose la descomposición de EtOH, del mismo modo que se ha comentado previamente. Sin embargo, en el caso de utilizar una relación $H_2O/EtOH$ de 3, se observa que la producción de H_2 es similar a la determinada teóricamente a bajas relaciones molares $O_{NiO}/EtOH$. Esto es posiblemente debido a que la gasificación del carbono depositado se da en el RR, algo que se produce, lógicamente, en mucha menor medida con una relación $H_2O/EtOH$ igual a 0.2, lo que implica que se observe una mayor diferencia entre los valores teóricos y experimentales en ese caso.

De forma equivalente se realizaron los experimentos con diésel como combustible a bajas temperaturas (600-850 °C) y con una relación $H_2O/diésel$ igual a la dada por el reformado húmedo a la formación de H_2 y CO_2 (R.6.13) e igual a 30. En este caso se observa una tendencia similar en la producción de H_2 y CH_4 que en el caso de EtOH mostrado en Figura 6.12.

Para una mejor comparación entre combustibles en la Figura 6.13 se muestran los resultados experimentales de H_2 y CH_4 producidos por mol de carbono alimentado al RR en la planta piloto CLR para el EtOH y el diésel comercial, con una relación molar $H_2O/fuel$ igual al valor estequiométrico de la reacción de reformado a la formación de H_2 y CO_2 . Del mismo modo se muestra la relación O_{NiO}/C_{fuel} en cada experimento realizado.

En todos los casos el agua alimentada al RR corresponde con la necesaria para que se dé la reacción de reformado húmedo de los dos combustibles. Dicha relación se ha calculado por átomo de carbono obteniéndose una relación molar $H_2O/C_{EtOH}=1.5$ y $H_2O/C_{diésel}=2$,

respectivamente. Las líneas se corresponden con los valores teóricos obtenidos en los balances de materia y energía previos y los puntos con los valores experimentales. En todos los casos evaluados se confirma la presencia del máximo en la producción de H_2 en el RR (Figura 6.13.a) a temperaturas muy cercanas a las dadas por la simulación realizada, ~ 700 - 750 °C para ambos combustibles, EtOH y diésel. Se puede observar que la concentración de CH_4 aumenta cuando la temperatura disminuye, siendo relevante a temperaturas inferiores al valor óptimo (Figura 6.13.a).

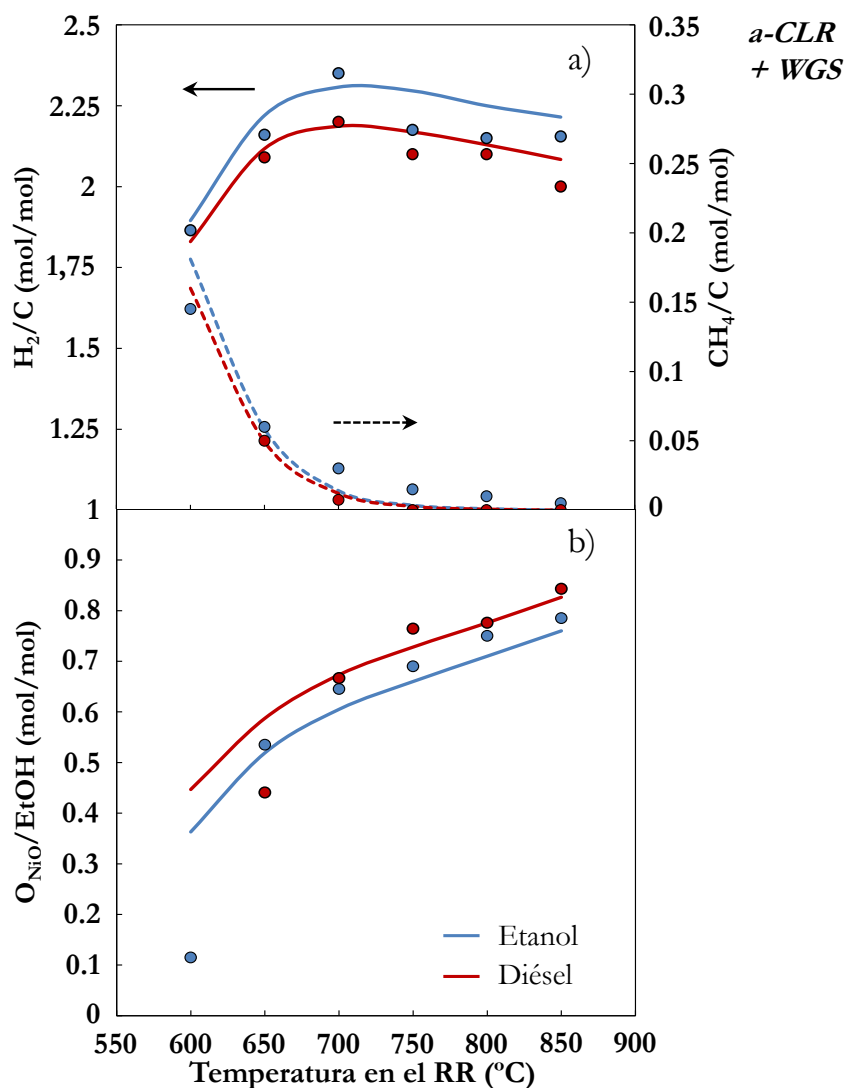


Figura 6.13.- Resultados experimentales utilizando diésel y EtOH como combustible en la planta ICB-CSIC-liq1 en función de la T_{RR} . $H_2O/EtOH=3$, $H_2O/diésel=30$. A) Producción de H_2 y CH_4 por mol de carbono en el carbono, b) Relación molar O_{NiO}/C_{fuel} .

Finalmente, se debe remarcar que en todos los test realizados se ha alcanzado la conversión completa del combustible. Asimismo, la composición del gas a la salida del RR se encontró en equilibrio termodinámico como en todos los resultados experimentales mostrados en los capítulos anteriores. Únicamente a temperaturas inferiores a 650 °C, se detectó CO₂ a la salida del RO indicativo de la deposición de carbono en el RR. Aunque dicha deposición no se ha obtenido en los balances de materia y energía desarrollados, se produce debido a la baja temperatura de operación, la cual afecta de forma negativa a la velocidad de reacción, teniendo lugar la descomposición del combustible. Es por ello que la diferencia entre las relaciones molares O_{NiO}/C_{fuel} experimentales y teóricas a estas bajas temperaturas es debida a la cantidad de oxígeno que está reaccionando con el carbono transferido desde el RR al RO.

En la Tabla 6.3 se muestran los experimentos realizados con el transportador de oxígeno NiO18- α -Al₂O₃, tanto las condiciones de operación junto con los valores teóricos y los obtenidos experimentalmente en la planta piloto. Los valores de relación molar H₂O/fuel y $O_{NiO}/fuel$ se muestran normalizados por átomo de carbono.

En la tabla se puede comparar con más claridad la diferencia entre $O_{NiO}/fuel$ cuando se forma carbono a bajas temperaturas. Se observa que en el caso de la temperatura más baja, para las relaciones molares H₂O/C_{EtOH} iguales a 1.5 y 0.1, el valor de $O_{NiO}/EtOH$ experimental es muy inferior al valor teórico. En el caso de la relación H₂O/C_{EtOH}=0.1 era esperable ya que a 700 °C el valor de $O_{NiO}/EtOH$ teórico del proceso autotérmico fue menor que el valor que evita la deposición de carbono. Del mismo modo, para una temperatura igual a 650 °C con diésel como combustible se ve como el valor experimental de $O_{NiO}/diésel$ es inferior al teórico, y a una temperatura igual a 600 °C no se puede determinar la formación de carbono debido a que dicha formación afecta de tal manera que no se consiguió operar de forma correcta.

En este capítulo se han determinado que, para el caso de EtOH, la mayor producción teórica de hidrógeno se produce a una temperatura ≈ 700 °C y alimentando toda el agua necesaria para el reformado al reactor de reducción. Con ello se conseguiría un ahorro energético del 20 % en el proceso de producción de bioetanol. Para el caso de hidrocarburos de origen fósil, se ha determinado que es necesaria la alimentación de, al menos, un agente de reformado para poder alcanzar condiciones autotérmicas. Asimismo, la producción de H₂ por mol de carbono es independiente del combustible utilizado, obteniéndose el máximo de producción a una temperatura ≈ 700 °C y un valor igual 2.2 mol de H₂/C_i.

Tabla 6.3.- Experimentos realizados en la planta en continuo en condiciones óptimas obtenidas para un proceso *a-CLR*.

Nº Exp	Fuel	T _{RR} (°C)	F _S (kg/h)	H ₂ O/C _i (mol/mol)	O _{NiO} /fuel _{teórico} (mol/mol)	O _{NiO} /fuel _{experimental} (mol/mol)
1	EtOH	600	8	1.5	0.73	0.23
2	EtOH	650	8	1.5	1.04	1.07
3	EtOH	700	8	1.5	1.21	1.29
4	EtOH	750	8	1.5	1.32	1.38
5	EtOH	800	8	1.5	1.42	1.5
6	EtOH	850	11	1.5	1.52	1.57
7	EtOH	700	11	0.1	0.92	0.24
8	EtOH	750	11	0.1	1.2	1.28
9	EtOH	800	11	0.1	1.33	1.37
10	EtOH	850	8	0.1	1.41	1.48
11	diésel	600	8	2	6.70	-
12	diésel	650	8	2	8.81	6.6
13	diésel	700	8	2	10.10	9.99
14	diésel	750	8	2	10.92	11.46
15	diésel	800	8	2	11.64	11.64
16	diésel	850	8	2	12.40	12.64

En cambio, si se quiere operar en un proceso global (*a-CLR* + *WGS* + intercambiadores de calor, *HE*) autotérmico, la producción de hidrogeno es independiente del agua alimentada al reactor de reducción, para cualquier combustible evaluado.

Además, el proceso no se ve afectado al operar a temperaturas superiores a 650 °C, lo que significa que es perfectamente factible obtener, en cualquier caso, el máximo de hidrógeno determinado teóricamente, con el transportador de oxígeno utilizado, NiO18- α Al₂O₃. Para otro tipo de transportador se debería de tener en cuenta si éste es suficientemente reactivo para que se dé el proceso *a-CLR* a bajas temperaturas sin deposición de carbono.

6.5. Producción de gas de síntesis en un sistema *a-CLR*

En capítulos previos se ha mostrado el proceso *a-CLR* para la producción de gas de síntesis y el proceso global de producción de H₂ tras las etapas de *WGS*, absorción de CO₂ con aminas y *PSA*. Sin embargo, el gas de síntesis obtenido en el proceso *CLR* puede tener otras aplicaciones, como se ha visto en el **capítulo 5**. Es factible combinar los reformados húmedo y seco para producir gas de síntesis que se pueda utilizar para diferentes procesos químicos Fischer-Tropsch en los cuales se requieren valores H₂/CO en un intervalo entre 0.2 y 3 [140,

141, 142, 143]. Es por ello que en este apartado se estudia el proceso *a-CLR* para producir diferentes relaciones H_2/CO en el gas de síntesis. En los apartados anteriores se ha observado que utilizando combustibles fósiles de cadena larga, como el diésel y el aceite mineral, no se pueden alcanzar las condiciones autotérmicas sin deposición de carbono si no se alimenta agua al RR. Del mismo modo en el apartado 5.1.2.6 se ha determinado que se pueden conseguir diferentes relaciones H_2/CO en el gas de síntesis combinando los reformados húmedo y seco, manteniendo constante la relación molar total $(H_2O+CO_2)/\text{fuel}$. Concretamente, si se utiliza una relación $H_2O:CO_2$ a la entrada del RR de 1:1 se consigue una relación H_2/CO igual a 1, la misma que se consigue sin alimentar agua ni CO_2 al reactor pero sin deposición de carbono.

Por consiguiente, se plantea la necesidad de evaluar un sistema *a-CLR* combinando ambos reformados, húmedo y seco, con el objetivo de determinar si es posible obtener cualquier relación H_2/CO en condiciones autotérmicas. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 6.14 la relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$ que evita la deposición de carbono en el interior del RR (línea discontinua) y la que permite trabajar en condiciones autotérmicas (línea continua) en función de la temperatura, con una relación molar $CO_2/\text{diésel}$ igual a 15, valor dado por la reacción de reformado seco (R.6.19). Este caso es similar al considerado en los apartados 6.2.4 y 6.3.1 con EtOH y diésel respectivamente, al observarse de manera equivalente que existe un valor mínimo de temperatura en la que se consigue trabajar en condiciones autotérmicas sin formación de carbono.

En la Figura 6.15 se muestra la relación molar $O_{NiO}/\text{diésel}$ que permite operar en condiciones autotérmicas en el sistema *a-CLR* sin deposición de carbono para diferentes relaciones $CO_2:H_2O$ en la entrada del RR. La suma de las relaciones molares $H_2O/\text{diésel}$ y $CO_2/\text{diésel}$ en dicha entrada se mantienen constantes e iguales a 15, valor estequiométrico del reformado húmedo y seco. Cada una de las curvas muestra una temperatura, T_{RR} , mínima de trabajo, por debajo de la cual no se podría trabajar en condiciones autotérmicas sin deposición de carbono.

Se observa cómo es posible el trabajar en un sistema *a-CLR* con diferentes relaciones H_2O-CO_2 en la entrada del RR. Esto permite obtener cualquier relación H_2/CO en el gas de síntesis producido sin necesidad de aporte externo de energía. Concretamente, en la Figura 6.15 se ha mostrado el caso de alimentar H_2O o CO_2 o una mezcla de ambos en una proporción 1:1. Esta relación es la que permite obtener una relación H_2/CO igual a 1 pero

con la ventaja de que permite trabajar en condiciones autotérmicas, lo que no se consigue alimentado únicamente diésel al RR, (Figura 5.8, Figura 5.11 y Figura 6.8).

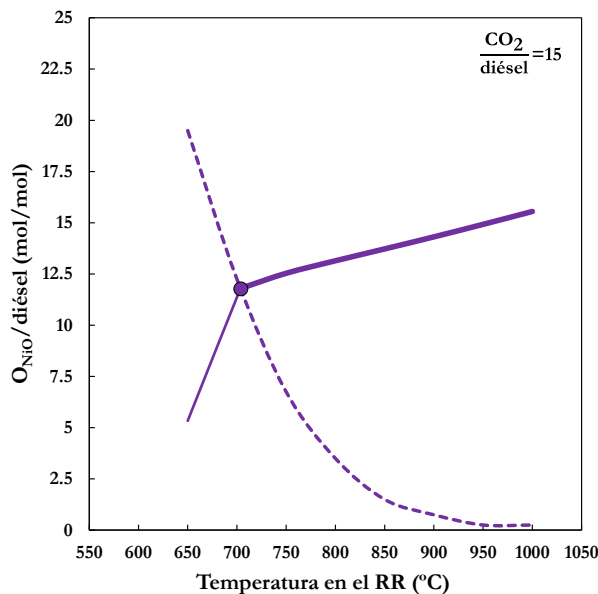


Figura 6.14.- T_{RR} y $O_{NiO}/diésel$ para evitar la deposición de carbono en condiciones autotérmicas. $CO_2/diésel=15$. Líneas continuas: $O_{NiO}/diésel$ en un sistema *a-CLR* para cada T_{RR} . Líneas discontinuas: $O_{NiO}/diésel$ que evitan la deposición de carbono.

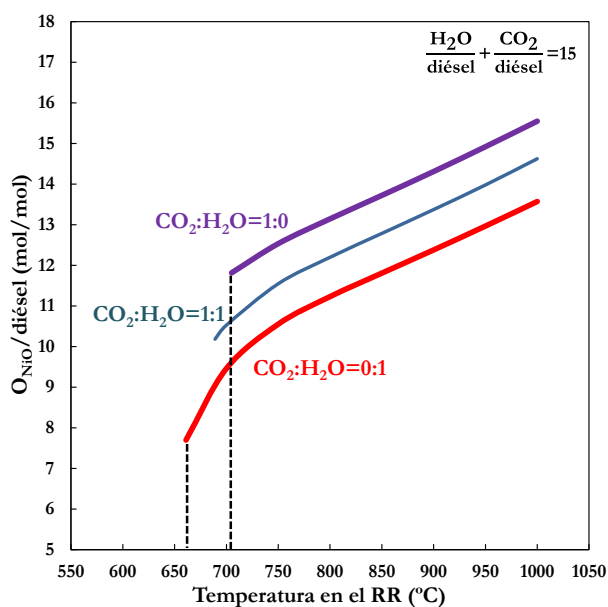


Figura 6.15.- T_{RR} y $O_{NiO}/diésel$ en un sistema *a-CLR* sin deposición de carbono para diferentes relaciones $H_2O:CO_2$. $(H_2O + CO_2)/diésel=15$.

De forma similar al proceso producción de hidrógeno, las temperaturas mínimas son bajas en comparación con las que se suelen utilizar en procesos chemical looping (~ 900 °C). Esto implica que se debería comprobar si las velocidades de reacción en estas condiciones son suficientes para operar en continuo en planta piloto. En este caso, y debido a que la velocidad

de reacción con CO_2 es menor que con agua, las temperaturas mínimas de operación experimentales serán mayores que las que se han probado con agua y que se han mostrado en el apartado 6.4.

En resumen, en este capítulo se ha estudiado el proceso CLR autotérmico con diferentes combustibles líquidos. Se han determinado las condiciones de operación que maximizan la producción de hidrógeno en un sistema de producción global, el cual está integrado por un proceso a-CLR, un reactor WGS e intercambiadores de calor.

Se ha determinado que es posible operar en un intervalo de velocidades de circulación de sólidos entre 1.7-17 kg/s·MW con pequeñas variaciones en la cantidad de H_2 producido a partir de EtOH como combustible. Además la composición del transportador de oxígeno y la conversión están directamente relacionadas para una misma velocidad de circulación, lo que permite obtener la misma cantidad de H_2 con diferentes combinaciones composición-conversión. Por ello se considera una composición del transportador de oxígeno del 20 % en peso de NiO, lo que no encarece el proceso de obtención del sólido y con un buen comportamiento del mismo. Además se han evaluado tres tipos de bioetanol: deshidratado, hidratado, y diluido. Éste último es el que mejores resultados ha mostrado, ya que permite maximizar la producción de hidrógeno a temperaturas más bajas que el resto de tipos de bioetanol con un ahorro energético importante en el proceso de obtención del combustible. Concretamente, se pueden obtener 4.62 mol de hidrógeno por mol de bioetanol alimentado al RR que se encuentra a 712 °C. Sin embargo, para el caso de que se quiera trabajar en el proceso global de forma autotérmica, la cantidad de hidrógeno producido es independiente el tipo de bioetanol utilizado.

Por otra parte, se ha evaluado el proceso a-CLR y el proceso global de producción de hidrógeno con diésel y aceite mineral de forma equivalente al caso de bioetanol. Se ha determinado que existe una relación molar H_2O /fuel mínima para evitar la formación de carbono. Asimismo, existe una temperatura mínima en el RR que evita la deposición de carbono, la cual disminuye al aumentar la relación molar H_2O /fuel alimentado al RR. Se ha determinado que es posible obtener la misma cantidad de hidrógeno por mol de combustible alimentado en condiciones autotérmicas en el proceso global de producción de hidrógeno independientemente de cómo el agua alimentada se distribuye entre el RR y el reactor WGS.

Asimismo, se ha observado que existe una temperatura en el RR óptima a la cual se produce la máxima cantidad de hidrógeno en condiciones autotérmicas. Hay que tener en cuenta que

para alcanzar dicha temperatura es necesario un aporte externo de energía al proceso global. La existencia de este máximo se determinó experimentalmente utilizando EtOH y diésel como combustible.

Por último, se ha determinado que la producción de hidrógeno por mol de carbono alimentado en un proceso global autotérmico es prácticamente la misma para diésel y aceite mineral, y menor que la obtenida con EtOH, debido a la presencia de oxígeno en su composición.

Resumen y Conclusiones

7. Resumen y Conclusiones

En este trabajo se han utilizado dos transportadores de oxígeno basados en NiO soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y patentados por el Grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) mediante los métodos de impregnación húmeda incipiente y de impregnación húmeda incipiente en caliente, respectivamente. Utilizando dichos transportadores se evaluó el proceso *Chemical looping Reforming* (CLR) para la obtención de H_2 /gas de síntesis con captura de CO_2 utilizando diferentes combustibles líquidos; etanol, diésel comercial y aceite lubricante mineral.

Asimismo, este trabajo se ha desarrollado en diferentes etapas.

Inicialmente se prepararon dos transportadores de oxígeno basados en NiO y se evaluó la reactividad de ambos con etanol mediante análisis termogravimétrico a diferentes temperaturas, ya que con el resto de combustibles considerados en este trabajo no se conseguía una alimentación correcta al sistema. Se utilizaron diferentes concentraciones de etanol a la entrada de la termobalanza: 2-10 % vol. En base a los resultados obtenidos se encontró que:

- La fase NiO, presente únicamente en el transportador NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, es más reactiva con etanol que la fase NiOAl_2O_4 , presente en ambos transportadores de oxígeno (NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ y NiO21- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)

A continuación se determinó su comportamiento en un reactor de lecho fluidizado discontinuo con los diferentes combustibles líquidos, encontrándose que:

- El transportador de oxígeno NiO21- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una alta selectividad a los productos H_2 y CO , mientras que el transportador NiO18- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ la presenta principalmente a los productos CO_2 y H_2O independientemente del combustible utilizado.

- Para un mismo tiempo de reacción, la conversión de reducción del sólido es mayor para el caso del transportador $\text{NiO18-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a que posee una mayor reactividad gracias a la presencia de la fase NiO en su estructura cristalina.
- En el caso de utilizar etanol sin alimentación conjunta de agua, la deposición de carbono disminuye al aumentar la temperatura y desaparece con alimentación de agua. Sin embargo, en el caso de utilizar diésel comercial no se ha observado en ningún caso formación de carbono.

Para evaluar la viabilidad del proceso *CLR* en continuo con dichos transportadores de oxígeno se utilizó una planta en continuo de 1 kWt diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC-liq1, utilizando diferentes combustibles líquidos como etanol, diésel comercial y aceite lubricante mineral. El tiempo total de experimentación alimentando combustible a la unidad ha sido de 142 horas, de las cuales 110 horas corresponden a etanol, 22 horas a diésel comercial, 6 horas a aceite lubricante mineral y 4 horas de la mezcla diésel-tiofeno. En base a los resultados obtenidos se encontró para todos los combustibles que:

- Las variables más importantes del proceso *CLR* son la relación molar $\text{O}_{\text{NiO}}/\text{fuel}$ y la velocidad de circulación de sólidos, F_s .
- El método más adecuado para operar en continuo en un proceso *CLR* es el que se realiza controlando el flujo de oxígeno alimentado al sistema. Este método presenta la ventaja de obtener una corriente de N_2 puro a la salida del reactor de oxidación.
- A temperaturas superiores a 850 °C el efecto de la temperatura sobre la producción de gas de síntesis es pequeño.
- La alimentación de agua al reactor de reducción implica un aumento de la producción de H_2 y una disminución de la cantidad de CO y CO_2 en el gas de síntesis producido, así como la posibilidad de trabajar a relaciones oxígeno-combustible más bajas sin deposición de carbono.
- La distribución de productos obtenida en todos los casos evaluados es cercana al equilibrio termodinámico teórico.
- Para el caso de bioetanol, se ha demostrado que es posible utilizar bioetanol diluido con buenos resultados en el proceso *CLR*, lo que permitiría un ahorro energético en el proceso de obtención del combustible.
- La operación de un proceso *CLR* húmedo o seco, con H_2O o CO_2 como agente de reformado respectivamente, permite modificar la relación H_2/CO del gas de síntesis obtenido a la salida del sistema.

- La operación del proceso combinado CLR húmedo-seco es factible, pudiéndose obtener una gran variedad de relaciones H_2/CO (desde 0.2 a 3) que pueden utilizarse para diferentes fines, desde la producción de H_2 hasta su uso en procesos Fischer-Tropsch.

Conjuntamente a la evaluación experimental del proceso *CLR* en continuo, se determinaron las condiciones teóricas de operación que permiten trabajar en un proceso *CLR* de forma autotérmica (*a-CLR*), es decir, sin necesidad de aporte externo de energía. Asimismo, se determinaron las condiciones que maximizan la producción de hidrógeno en un proceso global constituido por un sistema *CLR* autotérmico, un reactor *water gas shift* e intercambiadores de calor para precalentar la alimentación. En base a los cálculos teóricos de balance de materia y energía realizadas al proceso se determinó que:

- El parámetro que más afecta al balance energético es la relación molar O_{NiO}/fuel .
- Es posible operar con diferentes purezas de bioetanol. Para una misma temperatura del reactor de reducción, un mayor contenido de agua con el combustible alimentado al sistema *CLR* autotérmico implica obtener una producción de H_2 inferior en el proceso global.
- La producción de H_2 en el proceso global autotérmico a partir de bioetanol es la misma independientemente de su contenido en agua, en el rango estudiado. Esto significa una reducción de costes energéticos en el proceso de producción del bioetanol.
- No es posible alcanzar condiciones autotérmicas en el proceso *CLR* utilizando diésel o aceite mineral sin alimentar H_2O y/o CO_2 al reactor de reducción sin que se produzca deposición de carbono.
- Para todos los combustibles evaluados existe un máximo en la producción de hidrógeno en función de la temperatura para cada relación H_2O -combustible. La cantidad obtenida en dicho máximo es inferior al disminuir dicha relación y se alcanza a temperaturas más elevadas.
- En un proceso global de producción de H_2 autotérmico, es necesario aumentar la temperatura conforme disminuye la relación H_2O -combustible. Sin embargo para el mismo combustible se produce la misma cantidad de H_2 , independientemente de la relación H_2O -combustible utilizada.
- Para hidrocarburos de cadena larga y sin presencia de oxígeno en su composición la producción de H_2 por mol de carbono del combustible utilizado es similar en todos los casos.

Los cálculos teóricos realizados predicen un máximo de producción de H_2 a temperaturas $\sim 700^\circ C$, aunque éstas no corresponden a condiciones autotérmicas en el sistema global. Con el fin de comprobar si estas condiciones eran factibles a nivel experimental, se realizaron experimentos a baja temperatura, alcanzando las siguientes conclusiones:

- Se verificó de forma experimental que el proceso *CLR* es factible a bajas temperaturas, hasta valores de $650^\circ C$, sin deposición de carbono con el transportador $NiO_{18-\alpha}Al_2O_3$. A temperaturas inferiores el transportador de oxígeno no es suficientemente reactivo.
- A bajar las temperaturas del máximo, la producción de H_2 disminuye por la aparición de CH_4 residual procedente de la descomposición del combustible. Por otro lado, a temperaturas más elevadas se necesita una relación molar O_{NiO}/fuel mayor para mantener el estado autotérmico, lo que significa una menor producción de H_2 al aumentar la influencia de la combustión completa.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se han alcanzado las siguientes conclusiones generales:

- Se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso *CLR* en continuo con dos transportadores basados en NiO , con diferentes combustibles líquidos de origen renovable y fósil sin azufre en su composición. Se ha determinado que los principales parámetros de operación son la relación molar oxígeno transferido por el transportador frente al combustible alimentado y la velocidad de circulación. El método más adecuado para operar en continuo en un proceso *CLR* es el que se realiza controlando el flujo de oxígeno alimentado al sistema, con el cual se consigue obtener N_2 puro a la salida del reactor de oxidación.
- En base a los balances de materia y energía del proceso global (constituido por un sistema *CLR* autotérmico, un reactor *WGS* e intercambiadores de calor) se ha determinado la cantidad de H_2 producido en condiciones autotérmicas para diferentes combustibles líquidos, siendo ~ 4.4 moles de H_2 por mol de $EtOH$, ~ 31.3 moles de H_2 por mol de diésel y ~ 40 moles de H_2 por mol de aceite. Las temperaturas del proceso a-*CLR* correspondieron a valores comprendidos entre 850 y $950^\circ C$ dependiendo principalmente de la cantidad de agua alimentada al reactor de reducción.

Nomenclatura

8. Nomenclatura

8.1. Acrónimos

a-CLR	<i>Autothermal Chemical Looping Reforming</i>
ASU	<i>Air separation unit</i>
ATR	<i>Autothermal Reforming</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
Bio-CCS	<i>Bioenergy carbon capture and storage</i>
CAC	Captura y almacenamiento de CO ₂
CL	<i>Chemical Looping</i>
CLC	<i>Chemical Looping Combustion</i>
CLR	<i>Chemical Looping Reforming</i>
COP	Cumbre de las Naciones Unidas sobre cambio climático
CTGAS-ER	Centro de Tecnologías do Gás & Energias Renováveis
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DEA	Dietanolamina
DMEA	1,2-dimetoxietano
EDX	Espectroscopía de energía dispersa (<i>Energy-disperse X-ray spectroscopy</i>)
EEA	Agencia Europea del Medioambiente
EIA	<i>US Energy Information Administration</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> – Recuperación mejorada de Petróleo
FCC	<i>Fluidized Catalytic Cracker</i>
FG	<i>Freeze-granulation</i>
GEI	Gases de efecto invernadero
GMD	<i>Global Monitoring Division</i>
HT-WGS	<i>High temperature water gas shift</i>
ICB	Instituto de Carboquímica
IEA	Agencia Internacional de Energía
IMP	Impregnación

IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
J.M.	<i>Johnson Matthey</i>
LT-WGS	<i>Low temperature water gas shift</i>
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MFC	Controladores de flujo másico
MMT	Montmorillonita
MTBE	Metil tert-butil éter
POX	<i>Partial oxidation</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
RMP	Recuperación Mejorada de Petróleo
RO	Reactor de oxidación
RR	Reactor de Reducción
RV	Reactor de vaporización
SD	<i>Spray-drying</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
SMR	<i>Steam methane reforming</i>
SR	<i>Steam Reforming</i>
SR-CLC	<i>Steam Reforming Chemical Looping Combustion</i>
TGA	Análisis termogravimétrico - <i>Thermogravimetric analysis</i>
UE	Unión Europea
UNEP	Programa de las Naciones Unidas
WGS	<i>Water gas shift</i>
WMO	<i>World Meteorological organization</i>
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X - <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	Difracción de rayos X - <i>X-Ray Diffraction</i>

8.2. Nomenclatura

$(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)/\text{diésel}$	Relación molar total de gases de reformado-diésel alimentado (mol/mol)
A	Coefficiente de Antoine, A
B	Coefficiente de Antoine, B
b	Coefficiente estequiométrico
C	Coefficiente de Antoine, C
H/C	Relación carbono-hidrógeno en la composición del combustible (mol/mol)

C_{fuel}	Número de carbonos en el combustible
$\text{CO}_2/\text{aceite}$	Relación molar CO_2 -aceite alimentado (mol/mol)
$\text{CO}_2/\text{diésel}$	Relación molar CO_2 -Diésel alimentado (mol/mol)
C_{p_i}	Calor específico del compuesto i (J/mol·K)
F_{aceite}	Flujo molar de aceite mineral alimentado (mol/s)
F_{CO_2}	Flujo molar de CO_2 detectado a la salida del RO (mol/s)
F_{fuel}	Flujo de combustible alimentado (mol/s)
$F_{\text{diésel}}$	Flujo molar de diésel alimentado a la entrada del RR (mol/s)
F_e	Caudales molares de gas a la entrada (mol/s)
F_{EtOH}	Flujo de etanol alimentado al RR (mol/s)
F_{NiO}	Flujo molar de NiO que entra al RR (mol/s)
$F_{\text{O}_2,\text{IN}}$	Flujos molares de oxígeno a la entrada del RO (mol/s)
$F_{\text{O}_2,\text{OUT}}$	Flujos molares de oxígeno a la salida del RO (mol/s)
F_s	Caudales molares de gas a la salida (mol/s)
F_S	Velocidad de circulación de sólido entre el RR y RO (kg/h)
H_2/CO	Relación molar H_2 -CO en gas de síntesis producido (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$	Relación molar agua-total gases de reformado (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{aceite}$	Relación molar agua-aceite alimentado (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/C_{\text{aceite}}$	Relación molar agua-carbonos presentes en el aceite (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/C_{\text{CH}_4}$	Relación molar agua-carbonos presentes en el metano (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/C_{\text{fuel}}$	Relación molar agua-carbonos presentes en el combustible (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/C_{\text{diésel}}$	Relación molar agua-carbonos presentes en el diésel (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/C_{\text{EtOH}}$	Relación molar agua-carbonos presentes en el etanol (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	Relación molar agua-metano (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{fuel}$	Relación molar agua-combustible (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{diésel}$	Relación molar agua-diésel alimentado (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	Relación molar agua-etanol (mol/mol)
$\text{H}_2\text{O}/\text{HC}$	Relación molar agua-hidrocarburo (mol/mol)
h_i	Entalpía del compuesto i (kJ/mol)
h_{oi}	Entalpía estándar del compuesto i (kJ/mol)
m	masa del transportador en un momento t (kJ/mol)
M_{NiO}	Peso molecular de NiO (g/mol)
m_{ox}	masa del transportador de oxígeno oxidado (g)
m_{red}	masa del transportador de oxígeno reducido (g)
n_i	Moles del compuesto i (mol)

n_o	moles de oxígeno que posee el transportador (mol)
O/C	Relación molar oxígeno carbono (mol/mol)
O_{H_2O}	Oxígeno aportado por el agua alimentada (mol)
O_{NiO}	Oxígeno disponible en el transportador (mol)
O_{NiO}/aceite	Relación molar oxígeno transferido-aceite alimentado (mol/mol)
O_{NiO}/C_{fuel}	Relación molar oxígeno transferido-carbonos presentes en el combustible (mol/mol)
$O_{NiO}/\text{Comb}_{\text{exp}}$	Relación molar experimental oxígeno transferido-combustible (mol/mol)
$O_{NiO}/\text{Comb}_{\text{teo}}$	Relación molar teórica oxígeno transferido-combustible (mol/mol)
O_{NiO}/fuel	Relación molar oxígeno transferido-combustible (mol/mol)
$O_{NiO}/\text{diésel}$	Relación molar oxígeno transferido-diésel alimentado (mol/mol)
O_{NiO}/EtOH	Relación molar oxígeno transferido-etanol alimentado (mol/mol)
$P_{i,e}$	Presión parcial del gas i a la entrada del reactor (atm)
$P_{i,s}$	Presión parcial del gas i a la salida el reactor (atm)
P_{total}	Presión total (atm)
P_v	Presión de vapor (atm)
Q_e	Flujos molares de gas a la entrada del reactor de lecho fluidizado discontinuo (mol/s)
Q_s	Flujos molares de gas a la salida del reactor de lecho fluidizado discontinuo (mol/s)
R_{OC}	Capacidad de transporte de oxígeno
t	tiempo de reacción (s)
T	Temperatura expresada ($^{\circ}\text{C}$)
$T(\text{K})$	Temperatura expresada (K)
t_{carb}	tiempo en el que CO y CO_2 son detectados en la fase de oxidación (s)
t_{red}	tiempo de reducción (s)
T_{RO}	Temperatura en el RO ($^{\circ}\text{C}$)
T_{RR}	Temperatura en el RR ($^{\circ}\text{C}$)
T_{WGS}	Temperatura en el reactor WGS ($^{\circ}\text{C}$)
x_i	fracción molar del componente i en cada corriente
$x_{NiO,ox}$	Fracciones de NiO en el transportador oxidado
$x_{NiO,red}$	Fracciones de NiO en el transportador reducido
$x_{NiO,RO}$	Fracciones de NiO en el transportador a la salida del RO
$x_{NiO,RR}$	Fracciones de NiO en el transportador a la salida del RR
X_o	Conversión de oxidación
X_r	Conversión de reducción

X_{RO}	Conversión del transportador a la salida del RO
X_{RR}	Conversión del transportador a la salida del RR
X_S	Conversión del transportador de oxígeno
X	Conversión del transportador en termobalanza
$\Delta H_{900^{\circ}C}$	Variación de entalpías de reacción a 900 °C (kJ/mol)
ΔH_{Δ}	Variación de entalpía del proceso CLR autotérmico (kJ/mol)
ΔH_{CLR}	Variación de entalpía del sistema CLR (kJ/mol)
ΔH_G	Variación de entalpía en el proceso global de producción de hidrógeno (kJ/mol)
ΔH_{HE}	Variación de entalpía asociada a un intercambiador de calor (kJ/mol)
ΔH_j	Variación de entalpía del compuesto j (kJ/mol)
ΔH_{RO}	Variación de entalpía en el RO (kJ/mol)
ΔH_{RR}	Variación de entalpía en el RR (kJ/mol)
ΔH_{WGS}	Variación de entalpía asociada al reactor WGS (kJ/mol)
ΔX_{O_2}	Variación de conversión del oxígeno alimentado al RO (kJ/mol)
ΔX_S	Variación de conversión del transportador entre el RO y el RR (kJ/mol)
ϕ	Relación oxígeno transportado-combustible
η_c	Eficacia de combustión (%)

Bibliografía

9. Bibliografía

- [1] G. M. Division, «Recent Monthly Average Mauna Loa CO₂,» NOAA Research, [En línea]. Available: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. [Último acceso: 13 04 2017].
- [2] U. Nations, «Demographic yearbook: Population, rate of increase, birth and death rates, surface area and density for the world, major areas and regions,» 2015.
- [3] E. Union, «EU energy in figures, Statical Pocketbook 2016,» Luxembourg: Publications Office of the European Union, Belgium, 2016.
- [4] «U. S. Energy Information Administration (EIA), Annual Energy outlook 2015 with projections to 2040».
- [5] IEA, International Energy Agency, «CO₂ emissions from fuel combustion highlights,» 2016.
- [6] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, «Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono,» Montreal, Canadá, 1987.
- [7] N. Unidas, «Protocolo de Kioto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático,» Kioto, Japón, 1997.
- [8] E. E. Agency, «EEA greenhouse gas - data viewer,» [En línea]. Available: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>. [Último acceso: 27 05 2017].
- [9] Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente, «COOP21, Paris 2015, Conferencia de Naciones Unidas sobre cambio climático 2015,» [En línea]. Available: <http://www.mapama.gob.es/es/cambio-climatico/temas/cumbre-cambio-climatico-cop21/resultados-cop-21-paris/default.aspx>. [Último acceso: 12 05 2017].
- [10] European Comission, «Climate action,» [En línea]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en. [Último acceso: 12 05 2017].
- [11] United Nations Treaty Collection, «7. d Paris Agreement,» [En línea]. Available: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtdsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=_en. [Último acceso: 19 04 2017].

- [12] United Nations Framework Convention on Climate Change, «Paris Agreement status ratification,» [En línea]. Available: http://unfccc.int/paris_agreement/items/9444.php. [Último acceso: 12 05 2017].
- [13] Climate Analytics, «Paris Agreement Ratification Tracker,» [En línea]. Available: <http://climateanalytics.org/hot-topics/ratification-tracker.html>. [Último acceso: 12 05 2017].
- [14] Intergovernmental Panel on Climate Change, (IPCC), «Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the IPCC,» Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [15] Intergovernmental Panel on Climate Change, (IPCC), «Greenhouse gas emission pathways 2000-2100,» Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- [16] IEA, International Energy Agency, «Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells,» 2015.
- [17] United States Department of Energy, «Report of the Hydrogen Production Expert Panel: A Subcommittee of the Hydrogen & Fuel Cell Technical Advisory Committee,» Washington, DC, 2013.
- [18] S. Sharma y S. Ghoshal, «Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 43, pp. 1151-1158, 2015.
- [19] C. Deng, H. Pan, Y. Li, Y. Zhou y X. Feng, «Comparative analysis of different scenarios for the synthesis of refinery hydrogen network,» *Applied Thermal Engineering*, n° 70, pp. 1162-1179, 2014.
- [20] Y. Jiao, H. Su y W. Hou, «Improved optimization methods for refinery hydrogen network and their applications,» *Control Engineering Practice*, n° 20, pp. 1075-1093, 2012.
- [21] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. S. Fennell, N. Shah y E. J. Anthony, «Progress in biofuel production from gasification,» *Prog. Energy & Combust. Sci.*, n° 61, pp. 189-248, 2017.
- [22] T. Abbasi y S. Abbasi, «Renewable hydrogen: prospects and challenges,» *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, n° 15, pp. 3034-3040, 2011.
- [23] R. D. McConnell, J. B. Lasich y C. Elam, «A Hybrid Solar Concentrator PV System for the Electrolytic Production of Hydrogen,» de *Proceedings of the 20th European Photovoltaics Solar Energy Conference*, 2005.
- [24] IEA, International Energy Agency, «Energy Technology Perspectives 2012, Pathways to a Clean Energy System,» 2012.
- [25] M. Z. Hossain y P. A. Charpentier, «Hydrogen production by gasification of biomass and opportunity fuels,» de *Compendium of Hydrogen Energy*, London, ON, Canada, Elsevier Ltd, 2015, pp. 137-175.
- [26] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*, Academic Press, 2010.

- [27] P. Plis y R. Wilk, «Theoretical and experimental investigation of biomass gasification process in a fixed bed gasifier,» *Energy*, n° 36(6), pp. 3838-3845, 2011.
- [28] C. Wu, X. Yin, L. Ma, Z. Zhou y H. Chen, «Operational characteristics of a 1.2 MW biomass gasification and power generation plant,» *Biotechnology Advances*, n° 27(5), pp. 588-592, 2009.
- [29] J. R. Rostrup-Nielsen, «Production of synthesis gas,» *Catalysis Today*, n° 18, pp. 305-324, 1993.
- [30] M. Sjardin, K. Damen y A. Faaij, «Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector,» *Energy*, n° 31, pp. 2523-2555, 2006.
- [31] C. Rhodes, G. J. Hutchings y A. M. Ward, «Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary,» *Catalysis Today*, n° 23, pp. 43-58, 1995.
- [32] Y. Le Moullec, T. Neveux, A. Al Azki, A. Chikukwa y K. A. Hoff, «Process modification for solvent-based post-combustion CO₂ capture,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, n° 31, pp. 96-112, 2014.
- [33] L. Patricia, «Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives,» *Desalination*, n° 380, pp. 93-99, 2016.
- [34] M. Panahi y S. Skogestad, «Economically efficient operation of CO₂ capture process partI: Self-optimizing procedure for selecting the best controlled variables,» *Chemical Engineering and Processing*, n° 50, pp. 247-253, 2011.
- [35] Y. Hu, X. Li, H. Li y J. Yan, «Peak and off-peak operations of the air separation unit in oxy-coal combustion power generation systems,» *Applied Energy*, n° 112, pp. 747-754, 2013.
- [36] M. Ryden y M. Arjmand, «Continuous hydrogen production via the steam-iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 37, pp. 4843-4854, 2012.
- [37] S. Chen, Q. Shi, Z. Xue, X. Sun y W. Xiang, «Experimental investigation of chemical-looping hydrogen generation using Al₂O₃ or TiO₂-supported iron oxides in a batch fluidized bed,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 36, pp. 8915-8926, 2011.
- [38] S. Chen, Z. Xue, D. Wang y W. Xiang, «Hydrogen and electricity co-production plant integrating steam-iron process and chemical looping combustion,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 37, pp. 8204-8216, 2012.
- [39] K. Kang, C. Kim, K. Bae, W. Cho, S. Kim y C. Park, «Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 35, pp. 12246-12254, 2010.
- [40] W. C. Cho, M. W. Seo, S. D. Kim, K. S. Kang, K. K. Bae y C. H. Kim, «Reactivity of iron oxide as an oxygen carrier for chemical-looping hydrogen production,» *Int. J. Hydrogen Energy*, n° 37, pp. 16852-16863, 2012.

- [41] K. Go, S. Son, S. Kim, K. Kang y C. Park, «Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 34, pp. 1301-1309, 2009.
- [42] M. Ryden y A. Lyngfelt, «Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 31, pp. 1271-1283, 2006.
- [43] M. Ishida y H. Jin, «A novel chemical-looping combustor without NO_x formation,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 35, pp. 2469-2472, 1996.
- [44] L. F. de Diego, P. Gayán, F. García-Labiano, J. Celaya, A. Abad y J. Adánez, «Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: avoiding fluidized bed agglomeration,» *Energy Fuel*, n° 19, pp. 1850-1856, 2005.
- [45] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán y L. F. de Diego, «Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies,» *Progress in Energy and Combustion Science*, n° 38, pp. 215-282, 2012.
- [46] M. A. Pans, P. Gayán, L. F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad y J. Adánez, «Performance of low cost iron ore as oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels,» *Chemical Engineering Research and Design*, n° 93, pp. 736-746, 2015.
- [47] M. A. Pans, P. Gayán, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. de Diego y J. Adánez, «Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in CLC process,» *Fuel Processing Technology*, n° 115, pp. 152-163, 2013.
- [48] M. A. Pans, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán y J. Adánez, «Optimization of H₂ production with CO₂ capture by steam reforming of methane integrated with a chemical-looping combustion system,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 38, pp. 11878-11892, 2013.
- [49] J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya y A. Abad, «Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 45, pp. 2617-2625, 2006.
- [50] J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad y J. Palacios, «Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion,» *Energy & Fuels*, n° 18, pp. 371-377, 2004.
- [51] E. Jerndal, T. Mattisson y A. Lyngfelt, «Investigation of different NiO/NiAl₂O₄ particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion,» *Energy & Fuels*, n° 23, pp. 665-676, 2009.
- [52] M. Ortiz, L. F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán y J. Adánez, «Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 35, pp. 151-160, 2010.

- [53] Q. Zafar, T. Mattisson y B. Gevert, «Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄,» *Energy & Fuels*, n° 20, pp. 34-44, 2006.
- [54] M. Rydén, A. Lyngfelt y T. Mattisson, «Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers,» *Energy Fuel*, n° 22, pp. 2585-2597, 2008.
- [55] C. Dueso, M. Ortiz, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán y J. Adánez, «Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming,» *Chemical Engineering Journal*, n° 188, pp. 142-154, 2012.
- [56] L. F. de Diego, M. Ortiz, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad y P. Gayán, «Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers,» *Journal Power Sources*, n° 192, pp. 27-34, 2009.
- [57] L. F. de Diego, M. Ortiz, J. Adánez, F. García-Labiano, A. Abad y P. Gayán, «Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. 1 de 2289-298, n° 144, 2008.
- [58] L. Silvester, A. Antzara, G. Boskovic, E. Heracleous, A. Lemonidou y D. Bukur, «NiO supported on Al₂O₃ and ZrO₂ oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 40, pp. 7490-7501, 2015.
- [59] A. Antzara, E. Heracleous, L. Silvestera, D. B. Bukura y A. A. Lemonidou, «Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming,» *Catalysis Today*, n° 272, pp. 32-41, 2016.
- [60] Q. Zafar, T. Mattisson y B. Gevert, «Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reforming-Redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as support,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 44, pp. 3485-3498, 2005.
- [61] M. Rydén, M. Johansson, A. Lyngfelt y T. Mattisson, «NiO supported on Mg-ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming,» *Energy & Environmental Science*, n° 2, pp. 970-981, 2009.
- [62] J. Medrano, H. Hamers, G. Williams, M. van Sint Annaland y F. Gallucci, «NiO/CaAl₂O₄ as active oxygen carrier for low temperature chemical looping applications,» *Applied Energy*, n° 158, pp. 86-96, 2015.
- [63] A. Löfberg, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, A. Rubbens y L. Jalowiecki-Duhamel, «Ni/CeO₂ based catalysts as oxygen vectors for the chemical looping dry reforming of methane for syngas production,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 212, pp. 159-174, 2017.

- [64] M. Rydén, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. Chen, A. Holmen y E. Bjorgum, «Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-d}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO , Fe_2O_3 and Mn_3O_4 ,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, n° 2, pp. 21-36, 2008.
- [65] K. Zhao, L. Li, A. Zheng, Z. Huang, F. He, Y. Shen, G. Wei, H. Li y Z. Zhao, «Synergistic improvements in stability and performance of the double perovskite-type oxides $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ for chemical looping steam methane reforming,» *Applied Energy*, n° 197, pp. 393-404, 2017.
- [66] M. Ismail, W. Liu y S. Scott, «Development and performance of iron based oxygen carriers containing calcium ferrites for chemical looping production of hydrogen,» de *3rd international conference on chemical looping*, Göteborg, Sweden, 2014.
- [67] A. Hafizi, M. Rahimpour y S. Hassanajili, «High purity hydrogen production via sorption enhanced chemical looping reforming: application of $22\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $22\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as oxygen carriers and cerium promoted CaO as CO_2 sorbent,» *Applied Energy*, n° 169, pp. 629-641, 2016.
- [68] L. Protasova y F. Snijkers, «Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping process,» *Fuel*, n° 181, pp. 75-93, 2016.
- [69] X. Zheng, Q. Su, W. Mi y P. Zhang, «Effect of steam reforming on methane-fueled chemical looping combustion with Cu-based oxygen carrier,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 39, pp. 9158-9168, 2014.
- [70] A. Lyngfelt, B. Leckner y T. Mattisson, «A fluidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation: application of chemical-looping combustion,» *Chemical Engineering Science*, n° 56, pp. 3101-3113, 2001.
- [71] M. Rydén, A. Lyngfelt y T. Mattisson, «Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor,» *Fuel*, n° 85, pp. 1631-1641, 2006.
- [72] T. Pröll, J. Bolhård-Nordenkamp, P. Kolbitsch y H. Hofbauer, «Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming - A 140 kW pilot plant study,» *Fuel*, n° 89, pp. 1249-1256, 2010.
- [73] M. Ortiz, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán y J. Adánez, «Optimization of hydrogen production by Chemical-looping auto-thermal reforming working with Ni-based oxygen-carriers,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 36, pp. 9663-9672, 2011.
- [74] M. Ortiz, P. Gayán, L. F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, M. A. Pans y J. Adánez, «Hydrogen production with CO_2 capture by coupling steam reforming of methane and chemical-loopin combustion: Use o an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas,» *Journal of Power Sources*, n° 196, pp. 4370-4381, 2011.

- [75] J. van Straelen, F. Geuzebroek, N. Goodchild, G. Protopapas y L. Mahony, «CO₂ capture for refineries, a practical approach,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, n° 4, pp. 316-320, 2010.
- [76] F. C. Schone y J. C. Janke, «Enhanced Oil Recovery». USA Patente US 4141417 A, 27 September 1979.
- [77] M. Latil, Enhanced Oil Recovery, Paris: Technip, 1980.
- [78] R. E. Terry, «Encyclopedia of Physical Science and Technology,» de *Enhanced Oil Recovery*, Academic Press, 2001, pp. 503-518.
- [79] «http://www.linde-gas.co/es/processes/petrochemical_processing/hydrogen_applications_refineries/index.html,» [En línea]. [Último acceso: 22 07 2016].
- [80] IEA, International Energy Agency, «Technology Roadmap Carbon capture and storage,» OECD/IEA, Paris, 2013.
- [81] A. Skauge y J. A. Stensen, «Review of WAG field experience,» de *1st International Conference and Exhibition Modern Challenges in Oil Recovery*, Moscow, 2003.
- [82] S. Benson y P. Cook, «Underground Geological Storage,» de *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge University Press, 2005, pp. 195-276.
- [83] C. W. Strandli y S. M. Benson, «Diagnostics for Reservoir Structure and CO₂ Plume Migration from Multilevel Pressure Measurements,» *Energy Procedia*, n° 37, pp. 4291-4301, 2013.
- [84] P. Moldenhauer, M. Rydén, T. Mattisson y A. Lyngfelt, «Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, n° 9, pp. 1-9, 2012.
- [85] E. García-Díez, F. García-Labiano, L. de Diego, A. Abad, P. Gayán y J. Adánez, «Autothermal chemical looping reforming process of different fossil liquid fuels,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 42, pp. 13633-13640, 2017.
- [86] E. García-Díez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez y J. A. Ruíz, «Steam, dry and steam-dry chemical looping reforming of diesel fuel in a 1 kWth unit,» *Chemical Engineering Journal*, n° 325, pp. 369-377, 2017.
- [87] F. García-Labiano, L. F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán y J. Adánez, «Combustion and reforming of liquid fossil fuels through chemical looping processes - Integration of chemical looping processes in a refinery -,» *Energy Procedia*, n° enviado, 2017.
- [88] G. R. Kale y B. D. Kulkarni, «Thermoneutral Design Aspects of Gasoline Chemical Looping Reformer,» *Fuel Cells*, n° 6, pp. 971-986, 2013.
- [89] J. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, New York: Dekker, 1991.

- [90] J. Schested, «Four challenges for nickel steam-reforming catalysts,» *Catalysis Today*, n° 111, pp. 103-110, 2006.
- [91] M. Ocsachoque, J. Eugenio Russman, B. Irigoyen, D. Gazzoli y M. Gonzalez, «Experimental and theoretical study about sulfur deactivation of Ni/CeO₂ and Rh/CeO₂ catalysts,» *Materials Chemistry and Physics*, n° 172, pp. 69-76, 2016.
- [92] J. Rostrup-Nielsen, «Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, n° 3, pp. 283-288, 2001.
- [93] C. Xie, Y. Chen, Y. Li, X. Wang y C. Song, «Sulfur poisoning of CeO₂-Al₂O₃-supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures,» *Applied Catalysis A: General*, n° 390, pp. 210-218, 2010.
- [94] A. Erdohelyi, K. Fodor y T. Szailer, «Effect of H₂S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 53, pp. 153-160, 2004.
- [95] Y. Kalinci, A. Hepbasli y I. Dincer, «Biomass-based hydrogen production: A review and analysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 34, pp. 8799-8817, 2009.
- [96] J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu y R. Yan, «Hydrogen-rich gas production by steam gasification of plam oil wastes over supported tri-metallic catalyst,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 34, pp. 9108-9115, 2009.
- [97] bp.com/statisticalreview, «BP Statistical Review of World Energy,» 2014.
- [98] IEA, International Energy Agency, «Medium-Term Renewable Energy Market Report,» 2015.
- [99] «Global Renewable Fuels Alliance,» [En línea]. Available: <http://globalrfa.org/news-media/report-biofuels-contribution-to-ghg-emissions-offsets-significant>. [Último acceso: 12 Agosto 2016].
- [100] Consultants Inc., (S&T), «GHG Emission Reductions From World Biofuel Production and Use-2015,» 2015.
- [101] A. Demirbas, «Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review,» *Applied Energy*, n° 86, pp. 108-117, 2009.
- [102] IEA, International Energy Agency, «Technology Roadmap Biofuels for Transport,» 2011.
- [103] S. Ahmed y M. Krumpelt, «Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 26, pp. 291-301, 2001.
- [104] M. Krumpelt, T. R. Krause, J. D. Carter, J. P. Kopasz y S. Ahmed, «Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications,» *Catalysis Today*, n° 77, pp. 3-16, 2002.
- [105] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu y O. Ilinich, «New material needs for hydrogen fuel processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell,» *Annual Review of Materials Research*, n° 33, pp. 1-27, 2003.

- [106] J. A. Mathews, «Carbon-negative biofuels,» *Energy Policy*, n° 36, pp. 940-945, 2008.
- [107] W. Budzianowski, «Negative carbon intensity of renewable energy technologies involving biomass or carbon dioxide as inputs,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 16, pp. 6507-6521, 2012.
- [108] C. Gough y P. Upham, «Biomass energy with carbon capture and storage (BECCS or Bio-CCS),» *Greenhouse Gas*, pp. 324-334, 2011.
- [109] M. Bui, M. Fajardy y N. Mac Dowell, «Bio-Energy with CCS (BECCS) performance evaluation: Efficiency enhancement and emissions reduction,» *Applied Energy*, n° 195, pp. 289-302, 2017.
- [110] IEA, International Energy Agency, «Energy Policies of IEA: European Union,» Paris, 2014.
- [111] C. C. Cormos, «Renewable hydrogen production concepts from bioethanol reforming with carbon capture,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 39, pp. 5597-5606, 2014.
- [112] P. Pimenidou, G. Rickett, V. Dupont y M. V. Twigg, «Chemical looping reforming of waste cooking oil in packed bed reactor,» *Bioresource Technology*, n° 101, pp. 6389-6397, 2010.
- [113] P. Pimenidou, G. Rickett, V. Dupont y M. V. Twigg, «High purity H₂ by sorption-enhanced chemical looping reforming of waste cooking oil in a packed bed reactor,» *Bioresources Technology*, n° 101, pp. 9279-9286, 2010.
- [114] A. Lea-Langton, R. Md Zin, V. Dupont y M. V. Twigg, «Biomass pyrolysis oils for hydrogen production using chemical looping reforming,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 37, pp. 2037-2043, 2012.
- [115] W. Wang y Y. Cao, «A combined thermodynamic and experimental study on chemical-looping ethanol reforming with carbon dioxide capture for hydrogen generation,» *International Journal of Energy Research*, n° 37, pp. 25-34, 2013.
- [116] X. Wang, J. Gao y L. Jiang, «Feasibility analysis of H₂ production by calcium looping process based on coal gasification in a transport reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 41, pp. 12000-12018, 2016.
- [117] W. Wang, «Thermodynamic and experimental aspects on chemical looping reforming of ethanol for hydrogen production using a Cu-based oxygen carrier,» *International Journal of Energy Research*, n° 38, pp. 1192-1200, 2014.
- [118] C. Trevisanut, M. Mari, J.-M. M. Millet y F. Cavani, «Chemical-loop reforming of ethanol over metal ferrites: An analysis of structural features affecting reactivity,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 40, pp. 5264-5271, 2015.
- [119] B. Jiang, B. Dou, Y. Song, C. Zhang, B. Du, H. Chen, C. Wang y Y. Xu, «Hydrogen production from chemical looping steam reforming of glycerol by Ni-based oxygen carrier in a fixed-bed reactor,» *Chemical Engineering Journal*, n° 280, pp. 459-467, 2015.

- [120] B. Jiang, B. Dou, K. Wang, Y. Song, H. Chen, C. Zhang, Y. Xu y M. Li, «Hydrogen production from chemical looping steam reforming of glycerol by Ni based Al-MCM-41 oxygen carriers in a fixed-bed reactors,» *Fuel*, n° 183, pp. 170-176, 2016.
- [121] B. Jiang, B. Dou, K. Wang, C. Zhang, Y. Song, H. Chen y Y. Xu, «Hydrogen production by chemical looping steam reforming of ethanol using NiO/montmorillonite oxygen carriers in a fixed-bed reactor,» *Chemical Engineering Journal*, n° 298, pp. 96-106, 2016.
- [122] F. García-Labiano, L. F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán y J. Adánez, «Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit,» *Energy Procedia*, n° 63, pp. 53-62, 2014.
- [123] F. García-Labiano, E. García-Díez, L. F. de Diego, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez y J. C. Ruíz, «Syngas/H₂ production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype,» *Fuel Processing Technology*, n° 137, pp. 24-30, 2015.
- [124] A. López Ortiz, M. Meléndez Zaragoza y V. Collins-Martínez, «Thermodynamic analysis of ethanol chemical looping autothermal reforming with CO₂ capture,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 40, pp. 17180-17191, 2015.
- [125] P. Tippawan, T. Thammasit, S. Assabumrungrat y A. Arpornwichanop, «Using glycerol for hydrogen production via sorption-enhanced chemical looping reforming: Thermodynamic analysis,» *Energy Conversion and Management*, n° 124, pp. 325-332, 2016.
- [126] AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación, «Productos petrolíferos. Determinación de las características de destilación a presión atmosférica. ISO 3405:2011,» AENOR, Madrid, Junio 2011.
- [127] C. Dueso, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez y A. Lyngfelt, «Reactivity of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion,» *Fuel*, n° 89, pp. 3399-3409, 2010.
- [128] P. Gayán, C. Dueso, A. Abad, J. Adánez, L. F. de Diego y F. García-Labiano, «NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods,» *Fuel*, n° 88, pp. 1016-1023, 2009.
- [129] J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán y A. Abad. Patente CSIC Patent WO2009/022046, 2009.
- [130] J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán y A. Abad. Patente CSIC Patent WO2009/101233, 2009.
- [131] M. Johansson, T. Mattisson y A. Lyngfelt, «Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 43, pp. 6978-6987, 2004.

- [132] M. Johansson, T. Mattisson y A. Lyngfelt, «Investigation of Mn_3O_4 with stabilized ZrO_2 for chemical-looping combustion,» *Chemical Engineering Research and Design*, n° 84(A9), pp. 807-818, 2006b.
- [133] A. N. Fatsikostas y X. E. Verykios, «Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts,» *Journal of Catalysis*, n° 225, pp. 439-452, 2004.
- [134] *HSC Chemistry 6.1, Chemical reaction and equilibrium software with thermochemical database and simulation module*, Pori Finland: Outotec Res Oy, 2008.
- [135] R. Munsin, Y. Laoonual, S. Jugjai y Y. Imai, «An experimental study on performance and emissions of a small SI engine generator set fueled by hydrous ethanol with high water contents up to 40%,» *Fuel*, n° 106, pp. 586-592, 2013.
- [136] N. Giannakeas, A. Lea-Langton, V. Dupont y M. V. Twigg, «Hydrogen from scrap tyre oil via steam reforming and chemical looping in a packed bed reactor,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 126, pp. 249-257, 2012.
- [137] A. Lea-Langton, N. Giannakeas, G. L. Rickett y V. Dupont, «Waste lubricating oil as a source of hydrogen fuel using chemical looping steam reforming,» *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, n° 3, pp. 810-818, 2010.
- [138] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [139] AspenTech, «Aspen HYSYS».
- [140] N. B. Klinghoffer y M. J. Castaldi, «Gasification and pyrolysis of municipal solid waste (MSW),» de *Waste to energy conversion technology*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 146-176.
- [141] P. Häussinger, R. Lohmüller y A. Watson, «Hydrogen,» de *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A13*, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, W. Gerhartz, B. Elvers Advisory Board, 1989, pp. 297-442.
- [142] C. Sun, T. Zhan, P. Pfeifer y R. Dittmeyer, «Influence of Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and hydrocracking (HC) conditions on the product distribution of an integrated FTS-HC process,» *Chemical Engineering Journal*, n° 310, pp. 272-281, 2017.
- [143] V. Pendyala, G. Jacobs, W. Ma, J. Klettlinger, C. Yen y B. Davis, «Fischer-Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of Pt promoted Co/ Al_2O_3 catalyst,» *Chemical Engineering Journal*, n° 249, pp. 279-284, 2014.
- [144] C. Dueso, M. T. Izquierdo, F. García-Labiano, L. F. de Diego, A. Abad, P. Gayán y J. Adánez, «Effect of H_2S on the behaviour of an impregnated NiO-based oxygen-carrier for chemical-looping combustion (CLC),» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 126, pp. 186-199, 2012.
- [145] R. C. Costa y J. R. Sodré, «Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions,» *Fuel*, n° 89, pp. 287-293, 2010.

- [146] D. Pimentel, T. Patzek y G. Cecil, «Ethanol production: Energy, Economic, and Environmental Losses,» *Review Environmental Contamination Toxicology*, n° 189, pp. 25-41, 2007.
- [147] H. Shapouri, J. A. Duffield y M. Wang, «The Energy Balance of Corn Ethanol Revisited,» *American Society of Agricultural Engineers*, vol. 4, n° 46, pp. 959-968, 2003.
- [148] G. Li, Z. Zhang, F. You, Z. Pan, X. Zhang, J. Dong y X. Gao, «A novel strategy for hydrous-ethanol utilization: Demonstration of a spark-ignition engine fueled with hydrogen-rich fuel from an onboard ethanol/stream reformer,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 38, pp. 5936-5948, 2013.
- [149] H. A. Saffy, W. F. Northrop, D. B. Kittelson y A. M. Boies, «Energy, carbon dioxide and water use implications of hydrous ethanol production,» *Energy Conversion and Management*, n° 105, pp. 900-907, 2015.
- [150] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán y J. Celaya, «Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in Chemical-looping combustion,» *Chemical Engineering Science*, n° 62, pp. 533-549, 2007.

Anexos

10. Anexos: Publicaciones

ARTÍCULO I:

F. García-Labiano, L.F. De Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. «Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit.» *Energy Procedia*, n° 63, pp 53-62, 2014.

ARTÍCULO II:

F. García-Labiano, E. García-Díez, L.F. de Diego, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. «Syngas/H₂ production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype.» *Fuel Processing Technology*, n° 137, pp 24-30, 2015.

ARTÍCULO III:

E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. «Optimization of hydrogen production with CO₂ capture by autothermal chemical-looping reforming using different bioethanol purities.» *Applied Energy*, n° 169, pp 491-98, 2016.

ARTICULO IV:

E. García-Díez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. »Autothermal Chemical looping Reforming process of different fossil liquid fuels.» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 42, pp 13633-13640, 2017.

ARTICULO V:

E. García-Díez, F. García-Labiano L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, J.A.C. Ruíz. «Syngas production by Steam and Dry Chemical Looping Reforming using Diesel as fuel in a 1 kWth unit.» *Chemical Engineering Journal*, n° 325, 369-377, 2017.

ARTÍCULO VI:

F. García-Labiano, L.F. de Diego, E. García-Díez, A. Serrano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. «Combustion and reforming of liquid fossil fuels through chemical looping processes - Integration of Chemical looping process in a refinery.» *Energy Procedia*.

